

**PACKAGE HAVING COOKED FOOD PRODUCT PACKAGED IN FILM HAVING  
FOOD ADHESION LAYER CONTAINING HIGH VICAT SOFTENING POINT  
OLEFIN/ACRYLIC ACID COPOLYMER**

Publication number: DE69715425T

Publication date: 2003-01-23

Inventor: RAMESH K (US)

Applicant: CRYOVAC INC (US)

Classification:






- International: **A22C13/00; A22C13/00; (IPC1-7): A22C13/00**

- European: A22C13/00D

Application number: DE19976015425T 19970624

Priority number(s): US19960669728 19960626; WO1997US10989  
19970624

Also published as:

 WO9749293 (A1)  
 EP0915660 (A1)  
 US5843502 (A1)  
 EP0915660 (A0)  
 EP0915660 (B1)

more >>

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE69715425T

Abstract of corresponding document: **WO9749293**

A packaged product has a film configured around a cooked meat product. The cooked meat product is adhered to a meat-contact surface of the film. The meat-contact surface of the film comprises an olefin/acrylic acid copolymer having a Vicat softening point, in DEG F, of at least 232 minus 5 multiplied by the weight percent of acrylic acid mer in the olefin/acrylic acid copolymer. The cooked meat product comprises at least one member selected from the group consisting of sausage, bologna, mortadella, braunschweiger, and high-water-added ham. The olefin/acrylic acid copolymer has been found to adhere well to high fat/low protein meat products, is orientable for the formation of heat-shrinkable films, and provides a stronger seal than previously available olefin/acrylic acid copolymers.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑬ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der  
europäischen Patentschrift**

⑨⑦ **EP 0 915 660 B 1**

⑩ **DE 697 15 425 T 2**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 22 C 13/00**

②① Deutsches Aktenzeichen:	697 15 425.4
⑧⑧ PCT-Aktenzeichen:	PCT/US97/10989
⑨⑤ Europäisches Aktenzeichen:	97 931 378.0
⑧⑦ PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 70/49293
⑧⑥ PCT-Anmeldetag:	24. 6. 1997
⑧⑦ Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	31. 12. 1997
⑧⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	19. 5. 1999
⑧⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	11. 9. 2002
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	23. 1. 2003

③⑩ Unionspriorität:  
669728                      26. 06. 1996    US

⑦③ Patentinhaber:  
Cryovac, Inc., Duncan, S.C., US

⑦④ Vertreter:  
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, NL,  
PT, SE

⑦② Erfinder:  
RAMESH, K., Ram, Greenville, US

⑤④ **VERPACKUNG FÜR GEKOCHTE NAHRUNGSMITTEL AUS EINER FOLIE MIT EINER  
NAHRUNGSMITTEL-HAFTSCHICHT AUF BASIS VON EINEM OLEFIN-ACRYLSÄURE COPOLYMER MIT HOHEM  
ERWEICHUNGSPUNKT.**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II 5 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**DE 697 15 425 T 2**

**DE 697 15 425 T 2**

P 59509  
EP 97 931 378.0  
(0 915 660)

### Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft im Allgemeinen verpackte Produkte, bei denen eine Folie ein gegartes Fleischprodukt umgibt. Die vorliegende Erfindung betrifft auch Verfahren zum Verpacken. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein verpacktes gegartes Fleischprodukt, das Schinken, Würstchen, Mortadella, Bologneser Wurst oder Braunschweiger Wurst umfasst.

### Hintergrund der Erfindung

Die Nahrungsmittelverpackungsindustrie verwendet Verpackungsfolien, aus denen Beutel und Hüllen hergestellt werden, die so sind, dass sie in Kochverpackungsanwendungen verwendet werden können, d. h. Anwendungen, in denen ein Nahrungsmittelprodukt in der Folie verpackt wird und nachfolgend das Nahrungsprodukt gegart wird, während es in der Folie verpackt ist. Der Begriff "kochfähig" (oder "zum Kochen innerhalb der Verpackung") bezieht sich hier in Bezug auf Verpackungsmaterialien wie Folien auf Verpackungsmaterial, das strukturell in der Lage ist, den Einwirkungen des Kochens in der Verpackung hinsichtlich Zeitdauer und Temperatur zu widerstehen, während es ein Nahrungsmittelprodukt umgibt. Kochverpackungs-Nahrungsmittel sind Nahrungsmittel, die in der Verpackung gegart werden, in der sie an den Verbraucher abgegeben werden und aus der sie mit oder ohne Erwärmen verbraucht werden können. Zeit- und Temperaturbedingungen des Kochens in der Verpackung beziehen sich typischerweise auf einen langen langsamen Garungsvorgang, beispielsweise Eintauchen in heißes Wasser mit 55° bis 65°C (131 bis 140°F) für 1 bis 4 Stunden. Kochen in der Verpackung kann jedoch Eintauchen bei 70 bis 100°C (158°F bis 212°F) für bis zu 12 Stunden einschließen.

Unter den Bedingungen des Kochens in der Verpackung sollte ein kochfähiges Verpackungsmaterial die Integrität der Versiegelung beibehalten, d. h. jegliche heißgesiegelten Nähte sollten dem Auseinanderziehen während des Kochens in der Verpackung widerstehen. Die Folie ist vorzugsweise auch mit sich selbst heiß-

siegelbar. Die Verpackungsfolie passt sich dem enthaltenen Nahrungsmittelprodukt auch im Wesentlichen an. Diese wesentliche Anpassungsfähigkeit wird vorzugsweise dadurch erreicht, dass die Folie unter diesen Bedingungen wärmeschrumpfbar ist, so dass sie eine eng anliegende Verpackung bildet. In anderen Worten ist in einer bevorzugten Ausführungsform die Folie unter diesen Zeit-Temperatur-Bedingungen des Kochens in der Verpackung wärmeschrumpfbar, d. h. die Folie besitzt ausreichend Schrumpfenenergie, so dass durch Eintauchen des verpackten Nahrungsmittelprodukts in heißes Wasser die Verpackungsfolie eng um das enthaltene Produkt schrumpft, und insbesondere bis zu etwa 55 % monoaxiale oder biaxiale Schrumpfung bei 100°C (185°F) aufweist. Die Folie sollte auch an dem Nahrungsmittelprodukt haften, um "Aus-kochen", d. h. die Ansammlung von Säften zwischen der Oberfläche des enthaltenen Nahrungsmittelprodukts und der Nahrungsmittelkontaktoberfläche des Verpackungsmaterials während des Kochens in der Verpackung zu begrenzen. Auf diese Weise wird die Ergiebigkeit des Produkts erhöht, da das Nahrungsmittelprodukt saftig bleibt.

Verschiedene Fleischprodukte wie Schinken, Wurst, Geflügel, Mortadella, Bologneser Wurst, Braunschweiger Wurst, usw. werden als Produkte zum Garen in der Verpackung hergestellt. Diese Produkte haben jedoch einen deutlich unterschiedlichen Fettgehalt und Proteingehalt. Bei Produkten mit hohem Fettgehalt oder Produkten mit niedrigem Proteingehalt oder Produkten mit erheblichen Additivgehalten (Stärke und andere Füllstoffe, Wasser, usw.) ist es schwieriger, adäquate Adhäsion der Folie an dem Fleisch zu erhalten, da es vermutlich die polaren Stellen der Proteinmoleküle sind, die von polaren Stellen auf der Folienoberfläche angezogen werden, was zu Adhäsion der Folie an Fleisch führt. Da Geflügel beispielsweise einen relativ niedrigen Fettgehalt und somit einen relativ hohen Proteingehalt hat, ist es bei Geflügel relativ einfach, adäquate Folie-an-Fleisch-Adhäsion zu erhalten.

Es ist für Fleischprodukte mit höherem Fettgehalt und niedrigerem Proteingehalt, wie Schinken, Würstchen, Mortadella, Bo-



logneser Wurst und Braunschweiger Wurst, insbesondere Würstchen, Mortadella, Bologneser Wurst und Braunschweiger Wurst schwieriger, adäquate Adhäsion von Folie an Fleisch zu erhalten. Kochverpackungen dieser Fleischprodukte mit höherem Fettgehalt und niedrigerem Proteingehalt verwendeten eine Folie mit einer Fleischkontaktschicht aus Polyamid, so dass die polaren Gruppen an dem Polyamid ein adäquates Niveau der Folie-an-Fleisch-Adhäsion lieferten, um deutliche Flüssigkeitsabsonderung während des Verfahrens des Garens in der Verpackung zu verhindern. Der vergleichsweise hohe Vicat-Erweichungspunkt vieler Polyamide ermöglicht zudem, dass das Kochen in der Verpackung ohne wesentliches Risiko des Versagens der in der Verpackung vorhandenen Heißsiegelungen erfolgen kann. Andere Polymere, die in Kochverpackungen von Fleischprodukten verwendet werden, schließen Ionomer, Ethylen/ Acrylsäure-Copolymer und Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer ein.

Polyamid ist jedoch mindestens in Bezug auf die meisten Polymere und Copolymere auf Olefinbasis ein teures Polymer. Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer, Ethylen/Acrylsäure-Copolymer und ihre metallsalzneutralisierten Gegenstücke (z. B. SURLYN<sup>®</sup> Ionomerharze) sind seit mehreren Jahren wohl bekannt als die besten bekannten Polyolefinmaterialien mit Fleischhaftung. Metallsalzneutralisierte Ethylen/Methacrylsäure-Copolymere (z. B. das SURLYN<sup>®</sup> 1650 Ionomerharz, das in CN510 (TM)-Folie verwendet wird) sind insbesondere bei der kommerziellen Anwendung der Gegenstand weitverbreiteter Kochverpackungsanwendungen gewesen. Es ist jedoch bekannt, dass selbst SURLYN<sup>®</sup>-Ionomerharze eine inakzeptable Adhäsion an Produkten wie Leberwurst, Bologneser Wurst und Mortadella haben. Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer, Ethylen/Acrylsäure-Copolymer und deren metallsalzneutralisierte Gegenstücke haben zudem in der Vergangenheit eine weniger als adäquate Siegelfestigkeit zur Verwendung in Kochbeuteln und Hüllenanwendungen mit rückwärtiger Naht gezeigt. Das liegt daran, dass diese Copolymere vergleichsweise niedrige Vicat-Erweichungspunkte besaßen, was unerwünschte Leistung in Endanwendungen mit Kochvorgängen verursachte, da die Siegelungen während des Kochprozesses

zum Versagen neigten. Obwohl dies bei beiden Arten der Anwendungen auftreten kann, bei denen die Siegelung während des Kochens gehalten wird (z. B. Kochen in einer Form) sowie bei Anwendungen, in denen diese Siegelung während des Kochvorgangs nicht gehalten wird (z. B. Kochen auf einem Gestell), ist das Versagen der Siegelung bei nicht gehaltenen Kochanwendungen häufiger.

Der relativ hohe Acrylsäuremonomergehalt der in der Fleischadhäsionsschicht dieser Folie verwendeten Ethylen/Acrylsäure-Copolymere führt außerdem zu Problemen mit dem Blockieren der Folie, d. h. ein Folienschlauch, der ein solches Copolymer an seiner Innenseitenoberfläche aufweist, neigt dazu, unter den Lagerungsbedingungen an sich selbst zu haften, d. h. wenn das Folienschlauchmaterial in flachgelegter Anordnung gelagert wird, wodurch die Folie für die Anwendung unbrauchbar wird.

EP-A-0 127 296 offenbart ein verpacktes Fleischprodukt zum Kochen in der Verpackung, bei dem der Kochbehälter sich in der Form dem Fleischprodukt anpasst und die Innenoberfläche des Behälters ein Olefin/Acrylsäure-Copolymer umfasst.

Es wäre erwünscht, ein verpacktes Produkt zu schaffen, bei dem die Folie eine adäquate Folie-an-Fleisch-Adhäsion aufweist, um deutliche Absonderung von Flüssigkeit bei Produkten mit hohem Fettgehalt/niedrigem Proteingehalt zu verhindern, wobei sie adäquate Siegelfestigkeit während des Kochvorgangs liefert und gleichzeitig im Vergleich zu Polyamiden auch wirtschaftlicher ist. Es ist zudem erwünscht, dass eine solche Folie gute Wärmeschrumpfeigenschaften hat, damit die Folie sich vor, während und nach dem Kochvorgang in der Verpackung leichter eng an das Nahrungsprodukt anschmiegt und an diesem angeschmiegt bleibt.

#### Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung verwendet eine Folie mit einer Nahrungsmittelkontaktschicht, die ein hohes Niveau an Wärmeschrumpfbarkeit ermöglicht, während hohe Siegelfestigkeit und hohe Folie-an-Fleisch-Adhäsion zu Kosten geliefert werden, die wesentlich unter den Kosten einer entsprechenden Folie mit Polyamid-Nahrungsmittelkontaktschicht liegen. Die vorliegende Er-

findung verwendet eine Nahrungsmittelkontaktschicht, die einen neuen Typ von Ethylen/Acrylsäure-Copolymer (EAA-Copolymer) umfasst, das erst seit kurzer Zeit zur Verfügung steht und einen höheren Vicat-Erweichungspunkt als EAA-Copolymere hat, die zuvor erhältlich waren. Es hat sich herausgestellt, dass dieses neue EAA-Copolymer überraschenderweise ein erheblich höheres Niveau der Folie-an-Fleisch-Adhäsion bei Fleischprodukten mit hohem Fettgehalt/niedrigem Proteingehalt liefert, wie Würstchen, Mortadella, Bologneser Wurst, Braunschweiger Wurst, und es hat sich auch herausgestellt, dass sie eine höhere Siegelfestigkeit während des Kochvorgangs liefert. Es wurde auch gefunden, dass die Blockierneigung der Folie (wie zuvor beschrieben) gering ist. Es hat sich zudem herausgestellt, dass dieses neue EAA-Copolymer die Herstellung einer Mehrschichtfolie mit einem relativ hohen Niveau der Wärmeschrumpfbarkeit nicht verhindert.

In einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein verpacktes Produkt, das eine um ein gegartes Fleischprodukt angeordnete Folie umfasst, wobei das gegarte Fleischprodukt an einer Fleischkontaktoberfläche der Folie haftet und die Fleischkontaktoberfläche der Folie Olefin/Acrylsäure-Copolymer mit einem Vicat-Erweichungspunkt in °F von mindestens

232 - 5,0 (% Acrylsäuremonomergehalt)

umfasst.

Das gegarte Fleischprodukt umfasst vorzugsweise mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Würstchen, Bologneser Wurst, Mortadella, Braunschweiger Wurst und Schinken.

Vorzugsweise umfasst das Olefin Ethylen, und das gegarte Fleischprodukt umfasst vorzugsweise mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Würstchen, Bologneser Wurst, Mortadella, Braunschweiger Wurst und Schinken-und-Wasser-Produkt.

Vorzugsweise hat das Ethylen/Acrylsäure-Copolymer einen Vicat-Erweichungspunkt in °F von mindestens

232 - 4,5 (% Acrylsäuremonomergehalt)

und das Ethylen/Acrylsäurecopolymer umfasst Acrylsäuremonomer in einer Menge von etwa 1 bis 30 %, bezogen auf das Gewicht des Copolymers, wobei das Ethylen/Acrylsäure-Copolymer vorzugsweise einen Vicat-Erweichungspunkt in °F von mindestens

232 - 4,0 (% Acrylsäuremonomergehalt)

hat und das Ethylen/Acrylsäurecopolymer Acrylsäuremonomer in einer Menge von etwa 3 bis 20 % umfasst, bezogen auf das Gewicht des Copolymers, wobei das Ethylen/Acrylsäure-Copolymer insbesondere einen Vicat-Erweichungspunkt in °F von mindestens

232 - 3,5 (% Acrylsäuremonomergehalt)

hat und das Ethylen/Acrylsäurecopolymer Acrylsäuremonomer in einer Menge von etwa 5 bis 15 % umfasst, bezogen auf das Gewicht des Copolymers.

Obwohl die Folie eine Einschichtfolie sein kann, ist die Folie vorzugsweise eine Mehrschichtfolie. Bei der Mehrschichtfolie ist das Olefin/Acrylsäure-Copolymer vorzugsweise in einer ersten Folienschicht vorhanden, wobei die Mehrschichtfolie ferner eine zweite Schicht umfasst, die mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefin, Polystyrol, Polyamid, Polyester, polymerisiertem Ethylen/Vinylalkohol, Polyvinylidenchlorid, Polyether, Polyurethan, Polycarbonat und stärkehaltigem Polymer umfasst. Eine erste bevorzugte Mehrschichtfolie umfasst eine dritte Schicht zwischen der ersten Schicht und der zweiten Schicht, wobei die dritte Schicht als O<sub>2</sub>-Barrierschicht dient und mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus polymerisiertem Ethylen/Vinylalkohol, Polyvinylidenchlorid, Polyamid, Polyalkylencarbonat und Polyester umfasst.

In einer bevorzugten Mehrschichtfolie umfasst die zweite Schicht ein Polyamid, und die Folie umfasst ferner eine Kern-

schicht als dritte Schicht zwischen der ersten Schicht und der zweiten Schicht, wobei die dritte Schicht mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer und Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer umfasst. Vorzugsweise umfasst diese Mehrschichtfolie ferner (a) eine vierte Schicht zwischen der ersten Schicht und der dritten Schicht, wobei die vierte Schicht mindestens ein Polymer ausgewählt aus Polyolefin, Polystyrol, Polyamid, Polyester, polymerisiertem Ethylen/Vinylalkohol, Polyvinylidenchlorid, Polyether, Polyurethan, Polycarbonat und stärkehaltigem Polymer umfasst; und (b) eine fünfte Schicht zwischen der ersten Schicht und der vierten Schicht, wobei die fünfte Schicht als Verbindungsschicht dient und anhydridgepfropftes Polyolefin umfasst. Vorzugsweise umfasst die Mehrschichtfolie ferner (c) eine sechste Schicht, die eine äußere Folienschicht ist und Polyamid umfasst, und (d) eine siebte Schicht, die als Verbindungsschicht dient und sich zwischen der zweiten Schicht und der sechsten Schicht befindet. Vorzugsweise umfasst die Mehrschichtfolie ferner (e) eine achte Schicht zwischen der sechsten Schicht und der siebten Schicht, wobei die achte Schicht Polyamid umfasst; und (f) eine Kernschicht als neunte Schicht, die zwischen der ersten Schicht und der fünften Schicht angeordnet ist und mindestens ein Polymer ausgewählt aus Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Buten/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer und Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer umfasst.

In einer anderen bevorzugten Mehrschichtfolie umfasst die zweite Schicht mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Buten/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer und Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer. Vorzugsweise umfasst diese Mehrschichtfolie eine dritte Schicht zwischen der ersten Schicht und der zweiten Schicht, wobei die dritte Schicht mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus polymerisiertem Ethylen/Vinylalkohol (EVOH), Polyvinylidenchlorid, Polyamid, Polyester und Polyalkylencarbonat umfasst. Vor-

zugsweise umfasst diese Mehrschichtfolie ferner eine vierte Schicht zwischen der zweiten Schicht und der dritten Schicht, wobei die vierte Schicht als Verbindungsschicht dient und mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus modifiziertem Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, modifiziertem Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer, modifiziertem Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer, Polystyrol und Polyurethan umfasst. Vorzugsweise umfasst die Mehrschichtfolie eine fünfte Schicht zwischen der ersten Schicht und der dritten Schicht, wobei die fünfte Schicht mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefin, Polyamid, Polyester und Polyurethan umfasst; und eine sechste Schicht zwischen der dritten Schicht und der fünften Schicht, wobei die sechste Schicht als Verbindungsschicht dient und mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus modifiziertem Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, modifiziertem Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer, modifiziertem Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer, Polystyrol und Polyurethan umfasst. Vorzugsweise ist die Fleischkontaktoberfläche der Folie coronabehandelt. Die Fleischkontaktschicht kann an sich selbst gesiegelt werden. Die zweite Schicht kann eine Außenschicht sein, wobei in Kombination die Fleischkontaktschicht an die zweite Schicht gesiegelt ist und die zweite Schicht gegebenenfalls coronabehandelt ist. Die fünfte Schicht umfasst insbesondere mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Buten/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer und Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer. Alternativ kann die Mehrschichtfolie ferner umfassen: eine siebte Schicht, die mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Buten/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer und Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer umfasst; und eine achte Schicht, die mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamid, Polyester und thermoplastischem Elastomer umfasst. Die achte Schicht umfasst vorzugsweise mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamid 6,

Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 66, Polyamid 69, Polyamid 610, Polyamid 612, Polyamid 61, Polyamid 6T, MXD6 und Copolymeren derselben. Insbesondere umfasst die achte Schicht Polyamid 6. Die Folie kann biaxial orientiert sein. Die Folie kann eine freie Schrumpfung in Querrichtung von weniger als 10 % bei einer Temperatur von 185°F haben. Alternativ kann die Folie eine freie Schrumpfung in Maschinenrichtung von mindestens 10 % bei einer Temperatur von 85°C (185°F) und eine freie Schrumpfung in Querrichtung von mindestens 10 % bei einer Temperatur von 85°C (185°F) aufweisen. Vorzugsweise ist diese letztere Folie mindestens teilweise vernetzt.

Gemäß einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, umfassend:

- (A) Verpacken eines Fleischprodukts in einer Verpackung, indem das Fleischprodukt von einer Folie umgeben wird, wobei die Fleischkontaktoberfläche der Folie ein Olefin/Acrylsäurecopolymer mit einem Vicat-Erweichungspunkt in °F von mindestens:

232 - 5,0 (% Acrylsäuremonomergehalt)

hat;

- (B) Garen des Fleischprodukts in der Folie, so dass die Fleischkontaktoberfläche der Folie an dem Fleischprodukt haftet.

Vorzugsweise wird das Verfahren in einer Weise durchgeführt, die zu einem bevorzugten erfindungsgemäßen verpackten Produkt führt. Vorzugsweise hat die Folie eine freie Schrumpfung in Maschinenrichtung von mindestens 10 % bei einer Temperatur von 85°C (185°F) und eine freie Schrumpfung in Querrichtung von mindestens 10 % bei einer Temperatur von 85°C (185°F). Vorzugsweise ist die Folie eine Mehrschichtfolie, und das Olefin/Acrylsäure-Copolymer ist in einer ersten Folienschicht vorhanden, die mindestens 10 Gew.% des Gesamtgewichts der Mehrschichtfolie ausmacht. Vorzugsweise ist die Folie mindestens teilweise vernetzt.

Vorzugsweise umfasst das Olefin/Acrylsäure-Copolymer Ethylen/Acrylsäure-Copolymer, das weniger als 10 % Acrylsäuremonomer umfasst, wobei eine äußere Oberfläche des gegarten Fleischprodukts einer Temperatur von mindestens 71°C (160°F) für mindestens 30 Minuten ausgesetzt worden ist. Vorzugsweise umfasst die erste Folienschicht ferner Antioxidans.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Figur 1 illustriert eine vergrößerte Querschnittansicht einer zweischichtigen Mehrschichtfolie zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen verpackten Produkt.

Figur 2 illustriert eine vergrößerte Querschnittansicht einer sechsschichtigen Mehrschichtfolie zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen verpackten Produkt.

Figur 3 illustriert eine vergrößerte Querschnittansicht einer achtschichtigen Mehrschichtfolie zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen verpackten Produkt.

Figur 4 illustriert eine Schemaansicht eines bevorzugten Verfahrens zur Herstellung bevorzugter Mehrschichtfolien zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen verpackten Produkt, beispielsweise den in den Figuren 2 und 3 gezeigten Mehrschichtfolien.

Figur 5 illustriert eine vergrößerte Querschnittansicht einer siebenschichtigen Mehrschichtfolie zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen verpackten Produkt.

Figur 6 illustriert eine vergrößerte Querschnittansicht einer neunschichtigen Mehrschichtfolie zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen verpackten Produkt.

Figur 7 illustriert eine Schemaansicht eines bevorzugten Verfahrens zur Herstellung bevorzugter Mehrschichtfolien zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen verpackten Produkt.

Figur 8 illustriert eine Schemaansicht eines alternativen bevorzugten Verfahrens zur Herstellung bevorzugter Mehrschichtfolien zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen verpackten Produkt.



Figur 9 illustriert eine perspektivische Ansicht eines erfindungsgemäßen verpackten Produkts.

Figur 10 illustriert eine perspektivische Ansicht eines alternativen, erfindungsgemäß verpackten Produkts.

Figur 11 illustriert eine perspektivische Ansicht eines weiteren alternativen, erfindungsgemäß verpackten Produkts.

Figur 12 zeigt den Vicat-Erweichungspunkt und % Acrylsäuremonomergehalt für verschiedene Acrylsäurecopolymere, Methacrylsäurecopolymere und ein Ionomerharz.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Der Begriff "Acrylsäuremonomer" schließt, wie hier verwendet, Monomereinheiten ein, die von Acrylsäure und Homologen derselben abgeleitet sind, z. B. Acrylsäure und Methacrylsäure sowie höheren Homologen derselben.

Bis vor kurzer Zeit hatten die einzigen verfügbaren Copolymere von Ethylen und Acrylsäure einen Vicat-Erweichungspunkt ("VSP"), der unter der Linie der folgenden Gleichung

$$\text{Vicat-Erweichungspunkt } (^\circ\text{F}) = 232^\circ\text{F} - (5,0 \times \text{Gew.}\% \text{ Acrylsäuremonomer in dem Copolymer})$$

lag. Bei diesen "zuvor erhältlichen" Ethylen/Acrylsäure-Copolymeren galt diese Gleichung bis zu mäßigen Acrylsäurekonzentrationen, d. h. bis zu etwa 30 %. Seit kurzem ist ein neuer Typ von Ethylen/Acrylsäure-Copolymer erhältlich. Dieses Ethylen/Acrylsäure-Copolymer hat einen höheren Vicat-Erweichungspunkt als die zuvor erhältlichen Ethylen/Acrylsäure-Copolymere. Figur 12 gibt verschiedene Ethylen/Acrylsäure-Copolymere an und offenbart für jedes Ethylen/Acrylsäure-Copolymer den Handelsnamen des Ethylen/Acrylsäure-Copolymers, den prozentualen Acrylsäuremonomergehalt in dem Copolymer sowie den Vicat-Erweichungspunkt für jedes Copolymer. Die abwärts geneigte Linie steht für die unmittelbar zuvor angegebene Gleichung. Früher erhältliche Copolymere liegen alle unterhalb dieser Linie, während die erfindungsgemäß brauchbaren, jetzt erhältlichen Copolymere alle oberhalb

dieser Linie liegen. Diese abwärts geneigte Linie unterscheidet somit die jetzt erhältlichen, erfindungsgemäß brauchbaren Ethylen/Acrylsäure-Copolymere (oberhalb der Linie) von verschiedenen zuvor erhältlichen Copolymeren (unterhalb der Linie).

Wie aus Figur 12 hervorgeht, sind die beiden erhältlichen Copolymere mit dem höchsten Vicat-Erweichungspunkt NUCREL<sup>®</sup> ARX 84-2 und NUCREL<sup>®</sup> ARX 84-1, die Vicat-Erweichungspunkte von 100°C (212°F) beziehungsweise 97°C (207°F) zeigen. Von allen in Figur 12 gezeigten erhältlichen Ethylen/Acrylsäure-Copolymeren können nur NUCREL<sup>®</sup> ARX 84-2 und NUCREL<sup>®</sup> ARX 84-1 verwendet werden, um das erfindungsgemäße verpackte Produkt herzustellen.

Der Begriff "Vicat-Erweichungspunkt" bezieht sich, wie hier verwendet, auf die Temperatur, bei der eine Nadel mit flacher Spitze, die einen runden Querschnitt von 1 mm<sup>2</sup> hat, unter Verwendung einer spezifizierten Last unter Verwendung einer gleichförmigen Temperatursteigerungsrate gemäß ASTM D 1525 in ein thermoplastisches Probestück bis in eine Tiefe von 1 mm eindringt, wobei hier auf ASTM D 1525 in ihrer Gesamtheit Bezug genommen wird.

Der Begriff "Folie" wird hier im generischen Sinne verwendet, so dass Kunststoffbahnen eingeschlossen sind, unabhängig davon, ob es sich um eine Folie oder Feinfolie handelt. Vorzugsweise haben erfindungsgemäße und erfindungsgemäß verwendete Folien eine Dicke von 0,25 mm oder weniger. Der Begriff "Verpackung" bezieht sich, wie hier verwendet, auf Verpackungsmaterialien, die um ein Produkt herum angeordnet sind, das verpackt ist. Der Begriff "verpacktes Produkt" bezieht sich, wie hier verwendet, auf die Kombination eines Produkts, das von Verpackungsmaterial umgeben ist.

Der Begriff "Siegelung" bezieht sich, wie hier verwendet, auf jede Siegelung eines ersten Bereichs einer Folienoberfläche an einem zweiten Bereich einer Folienoberfläche, wobei die Siegelung durch Erwärmen der Bereiche auf mindestens ihre jeweiligen Siegelungsschmelztemperaturen gebildet worden ist. Die Siegelung kann nach jedem beliebigen oder mehreren beliebigen aus einer weiten Vielfalt von Weisen hergestellt werden, wie

mittels Heizstab, Heißluft, Infrarotstrahlung, Ultraschallsiegelung, usw., und sogar durch Verwendung von Klemmverschlüssen bei beispielsweise einer gekräuselten Hülle, usw.

Die Begriffe "Nahrungsmittelkontaktschicht" und "Fleischkontaktschicht" beziehen sich hier auf eine Schicht einer Mehrschichtfolie, die sich in direktem Kontakt mit dem Nahrungsmittel/Fleisch in der Verpackung befindet, die die Folie umfasst. Bei einer Mehrschichtfolie ist eine Nahrungsmittelkontaktschicht immer eine äußere Folienschicht, da sich die Nahrungsmittelkontaktschicht in direktem Kontakt mit dem Nahrungsmittelprodukt in der Verpackung befindet. Die Nahrungsmittelkontaktschicht ist eine Innenseitenschicht in dem Sinne, dass in Bezug auf das verpackte Nahrungsmittelprodukt die Nahrungsmittelkontaktschicht die Innenseitenschicht (d. h. am weitesten innen liegende Schicht) der Verpackung ist, wobei sich diese Innenseitenschicht in direktem Kontakt mit dem Nahrungsmittel befindet. Die Begriffe "Nahrungsmittelkontaktoberfläche" und "Fleischkontaktoberfläche" beziehen sich auf eine äußere Oberfläche einer Nahrungsmittelkontaktschicht, wobei sich diese äußere Oberfläche in direktem Kontakt mit dem Nahrungsmittel innerhalb der Verpackung befindet.

Die Begriffe "Fleischadhäsion", "Folie-an-Fleisch-Adhäsion", "Folie-an-Nahrungsmittel-Adhäsion" und "haftend" bedeuten, wie hier verwendet, das Aufrechterhalten von direktem Kontakt zwischen der Fleischoberfläche und der Fleischkontaktoberfläche der Folie, so dass es ein Fehlen einer wesentlichen Menge an freier Feuchtigkeit gibt, d. h. Absonderung, die Wasser und Säfte ist, die aus dem Nahrungsmittel/Fleischprodukt heraus abgegeben werden. Es gibt im Allgemeinen ein Fehlen einer wesentlichen Menge an freier Feuchtigkeit, wenn der Gehalt an freier Feuchtigkeit etwa 0 bis 2 % beträgt, bezogen auf das Gewicht des Fleischprodukts vor dem Garen. Vorzugsweise beträgt die Menge an freier Feuchtigkeit etwa 0 bis 1 %, insbesondere 0 bis 0,5 % und besonders bevorzugt 0 bis 0,1 %, bezogen auf das Gewicht des Fleischprodukts vor dem Garen.

Der Begriff "abgezogenes Fleisch" bezieht sich auf jenen Teil des in der Verpackung gegarten Fleischprodukts, der von dem Fleischprodukt abgerissen wird, wenn die Kochfolie von dem gegarten Fleischprodukt abgezogen wird.

Der Begriff "Schinken" und die Formulierung "Schinkenprodukte" schließen die folgenden Kategorien ein, die Fachleuten bekannt sind: Schinken im eigenen Saft, Schinken mit Wasserzusatz und Schinken-und-Wasser-Produkt. Der Schinken im eigenen Saft umfasst mindestens 17,5 % proteinfreies Fett (PFF), während der Schinken mit Wasserzusatz mindestens 16 % fettfreies Protein umfasst. Das Schinken-und-Wasser-Produkt umfasst andererseits mindestens 16 % fettfreies Protein, umfasst jedoch auch zugesetzte Bestandteile in einer Menge von etwa 35 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Produkts. Aufgrund des relativ hohen Prozentsatzes an zugesetzten Bestandteilen in dem Schinken-und-Wasser-Produkt ist es viel schwieriger, bei dem Schinken-und-Wasser-Produkt adäquate Folie-an-Wasser-Adhäsion zu erhalten, verglichen mit den anderen, oben angegebenen Schinkenprodukten. Die obigen Beschreibungen von Schinkenprodukten sind Fachleuten bekannt und sind zudem in der Encyclopedia of Labeling Meat and Poultry Products, 8. Auflage, Meat Plant Magazine, St. Louis, Mo, beschrieben.

Der Begriff "kochfähig" ("cook-in") bezieht sich, wie hier verwendet, auf das Verfahren des Garens eines Produkts, das in einem Material verpackt ist, das in der Lage ist, der Einwirkung von langen und langsamen Garungsbedingungen zu widerstehen, während es das Nahrungsmittelprodukt enthält, beispielsweise Untertauchen in Wasser von 57°C bis 121°C (d. h. 135°F bis 250°F) für 2 bis 12 Stunden, vorzugsweise 57°C bis 100°C (d. h. 135°F bis 212°F) für 2 bis 12 Stunden. Kochfähig verpackte Nahrungsmittel sind im Wesentlichen vorverpackte vorgekochte Nahrungsmittel, die direkt in dieser Form an den Verbraucher abgegeben werden können. Diese Typen von Nahrungsmitteln können mit oder ohne Erwärmen verbraucht werden. Kochfähige Verpackungsmaterialien behalten die Integrität der Versiegelung bei und sind im Fall von Mehrschichtfolien delaminierungsbeständig.

Kochfähige Folien müssen auch unter Bedingungen des Kochens in der Verpackung wärmeschrumpfbar sein, um so eine eng anliegende Verpackung zu bilden. Kochfähige Folien haben vorzugsweise eine Neigung zu Adhäsion an dem Nahrungsprodukt, wodurch "Auskochen" verhindert wird, das eine Ansammlung von Säften zwischen der äußeren Oberfläche des Nahrungsmittelprodukts und der Fleischkontaktoberfläche der Folie ist, d. h. der Oberfläche in direktem Kontakt mit dem Fleisch. Zusätzliche optionale Charakteristika von Folien zur Verwendung in Anwendungen zum Kochen in der Verpackung schließen Delaminierungsbeständigkeit, niedrige O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit, Wärmeschrumpfbarkeit, was etwa 20 bis 50 % biaxiale Schrumpfung bei etwa 85°C (185°F) bedeutet, und optische Klarheit ein. Bei hermetisch versiegelten Beuteln ist es bevorzugt, dass die äußere Oberfläche der Verpackung einer Temperatur von mindestens etwa 66°C (150°F), vorzugsweise etwa 66 bis 100°C (150°F bis 212°F), insbesondere 71 bis 100°C (160 bis 212°F), bevorzugter etwa 74 bis 93°C (165 bis 200°F) und besonders bevorzugt etwa 77 bis 82°C (170°F bis 180°F) ausgesetzt wird.

Wie hier verwendet, bezieht sich "EVOH" auf Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer. EVOH schließt verseifte oder hydrolysierte Ethylen/Vinylacetat-Copolymere ein und bezieht sich auf ein Vinylalkoholcopolymer mit Ethylencomonomer, das beispielsweise durch Hydrolyse von Vinylacetatcopolymeren oder durch chemische Reaktionen mit Polyvinylalkohol hergestellt wird. Der Hydrolysegrad beträgt vorzugsweise etwa 50 bis 100 Mol.%, insbesondere etwa 85 bis 100 Mol.%.

Der Begriff "Sperre" und die Formulierung "Sperrschicht" werden hier in Anwendung auf Folien und/oder Folienschichten unter Bezugnahme auf die Fähigkeit einer Folie oder Folienschicht verwendet, als Sperre für ein oder mehrere Gase zu dienen. In der Verpackungstechnik schließen Sperrschichten für Sauerstoff (d. h. gasförmiges O<sub>2</sub>) beispielsweise hydrolysiertes Ethylen/Vinylacetat-Copolymer (mit den Abkürzungen "EVOH" und "HEVA" bezeichnet und auch "Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer" ge-

nannt), Polyvinylidenchlorid, Polyamid, Polyester, Polyacrylnitril, usw. ein, wie Fachleuten bekannt ist.

Der Begriff "Schutzschicht" sowie der Begriff "durchstich-feste Schicht" beziehen sich auf eine äußere Folienschicht und/oder eine innere Folienschicht, solange die Folienschicht dazu dient, Abrieb, Durchstich und anderen potentiellen Ursachen der Verringerung der Verpackungsintegrität sowie potentiellen Ursachen der Verringerung der Qualität des Aussehens der Verpackung zu widerstehen.

Die Begriffe "Laminierung", "Laminat" sowie die Formulierung "lami nierte Folie" beziehen sich, wie hier verwendet, auf das Verfahren und das resultierende Produkt, das durch Verbinden von zwei oder mehr Schichten von Folie oder anderen Materialien hergestellt wird. Laminierung kann durch Verbinden von Schichten mittels Klebstoffen, Verbinden mittels Wärme und Druck, mittels Coronabehandlung oder sogar durch Beschichtung mittels Rakelstreichverfahren und Extrusionsbeschichtung erfolgen. Der Begriff Laminat schließt auch coextrudierte Mehrschichtfolien ein, die eine oder mehrere Verbindungsschichten umfassen.

Der Begriff "orientiert" bezieht sich, wie hier verwendet, auf polymerhaltiges Material, das (im Allgemeinen bei einer erhöhten Temperatur, die als Orientierungstemperatur bezeichnet wird) gedehnt und nachfolgend in der gedehnten Konfiguration durch Abkühlen des Materials "fixiert" wird, während die gedehnten Abmessungen im Wesentlichen beibehalten werden. Diese Kombination von Dehnung bei erhöhter Temperatur mit nachfolgendem Abkühlen verursacht eine Ausrichtung der Polymerketten in einer stärker parallelen Konfiguration, wodurch die mechanischen Eigenschaften der Folie verbessert werden. Beim nachfolgenden Erwärmen von nicht festgehaltenem, nicht getempertem, orientiertem polymerhaltigem Material auf seine Orientierungstemperatur wird Wärmeschrumpfung auf beinahe die ursprünglichen Abmessungen, d. h. Abmessungen vor der Dehnung, hervorgerufen. Der Begriff "orientiert" wird hier unter Bezugnahme auf orientierte Folien verwendet, die nach einer oder mehreren beliebigen Weisen orientiert werden können.

Orientierung in einer Richtung wird hier als "uniaxiale Orientierung" bezeichnet, während Orientierung in zwei Richtungen hier als "biaxiale Orientierung" bezeichnet wird. Bei orientierten Kunststofffolien kann innere Spannung in der Kunststofffolie verbleiben, die gelindert werden kann, indem die Folie wieder auf eine Temperatur oberhalb derjenigen erwärmt wird, bei der sie orientiert wurde. Beim erneuten Erwärmen der Folie neigt die Folie dazu, auf die ursprünglichen Abmessungen zurückzuschrumpfen, die sie vor der Orientierung hatte. Folien, die beim Erwärmen schrumpfen, werden im Allgemeinen als wärmeschrumpfbare Folien bezeichnet.

Der Ausdruck "Orientierungsverhältnis" bezieht sich, wie hier verwendet, auf das Multiplikationsprodukt des Maßes, bis zu dem das Kunststofffolienmaterial in mehreren Richtungen, üblicherweise zwei zueinander senkrecht stehenden Richtungen, orientiert wird. Orientierung in Maschinenrichtung wird hier als "Ziehen" bezeichnet, während Orientierung in Querrichtung hier als "Recken" bezeichnet wird. Bei Folien, die durch eine Ringdüse extrudiert worden sind, wird das Recken durch "Aufblasen" der Folie erzeugt, um eine Blase herzustellen. Bei solchen Folien wird Ziehen erreicht, indem die Folie durch zwei Sätze angetriebener Walzen geleitet wird, wobei der nachgeordnete Satz eine höhere Oberflächengeschwindigkeit als der vorgeordnete Satz hat, wobei das resultierende Ziehverhältnis die Oberflächengeschwindigkeit des nachgeordneten Satzes von Quetschwalzen, geteilt durch die Oberflächengeschwindigkeit des vorgeordneten Satzes von Quetschwalzen ist. Der Orientierungsgrad wird auch als Orientierungsverhältnis bezeichnet, das auch als das "Reckverhältnis" bezeichnet wird.

Der Begriff "Monomer" bezieht sich, wie hier verwendet, auf eine vergleichsweise einfache Verbindung, die üblicherweise Kohlenstoff enthält und ein niedriges Molekulargewicht hat und unter Bildung eines Polymers reagieren kann, in dem es sich mit sich selbst oder mit anderen ähnlichen Molekülen oder Verbindungen kombiniert.

Der Begriff "Comonomer" bezieht sich, wie hier verwendet, auf ein Monomer, das mit mindestens einem anderen Monomer in einer Copolymerisationsreaktion copolymerisiert wird, deren Ergebnis ein Copolymer ist.

Der Begriff "Polymer" bezieht sich, wie hier verwendet, auf das Produkt einer Polymerisationsreaktion und schließt Homopolymere, Copolymere, Terpolymere, Tetrapolymere, usw. ein. Die Schichten der Folie können im Allgemeinen im Wesentlichen aus einem Einzelpolymer bestehen, oder mit anderen Polymeren zusammen vorliegen, d. h. damit gemischt.

Der Begriff "Homopolymer" wird hier unter Bezugnahme auf Polymer verwendet, das aus der Polymerisation eines Einzelmonomers resultiert, d. h. Polymer, das im Wesentlichen aus einem einzigen Typ von sich wiederholender Einheit besteht.

Der Begriff "Copolymer" bezieht sich, wie hier verwendet, auf Polymere, die durch die Polymerisationsreaktion von mindestens zwei unterschiedlichen Monomeren gebildet werden. Der Begriff "Copolymer" schließt hier das Copolymerisationsreaktionsprodukt von Ethylen und  $\alpha$ -Olefin wie 1-Hexen ein. Der Begriff "Copolymer" soll auch beispielsweise die Copolymerisation einer Mischung aus Ethylen, Propylen, 1-Hexen und 1-Octen einschließen. Der Begriff "Copolymerisation" bezieht sich hier auf die gleichzeitige Polymerisation von zwei oder mehr Monomeren. Der Begriff "Copolymer" schließt auch statistische Copolymere, Blockcopolymere und Pfropfcopolymere ein.

Der Begriff "Polymerisation" schließt, wie hier verwendet, Homopolymerisationen, Copolymerisationen, Terpolymerisationen, usw. ein und schließt alle Typen von Copolymerisationen ein, wie statistisch, Pfropf, Block, usw. Im Allgemeinen können die Polymere in den erfindungsgemäß verwendeten Folien gemäß jedem geeigneten Polymerisationsverfahren hergestellt werden, einschließlich Aufschlammungspolymerisation, Gasphasenpolymerisation und Hochdruckpolymerisationsverfahren.

Ein hier als Vielzahl von Monomeren angegebenes Copolymer, z. B. "Propylen/Ethylen-Copolymer", bezieht sich hier auf ein Copolymer, in dem jedes Polymer in einem höheren Gewichts- oder



Molprozentsatz als das andere Monomer oder die anderen Monomere copolymerisieren kann. Das erste aufgeführte Monomer polymerisiert jedoch vorzugsweise in einem höheren Gewichtsprozentsatz als das zweite aufgeführte Monomer, und bei Copolymeren, die Terpolymere, Quadripolymere, usw. sind, copolymerisiert das erste Monomer vorzugsweise in einem höheren Gewichtsprozentsatz als das zweite Monomer, und das zweite Monomer copolymerisiert in einem höheren Gewichtsprozentsatz als das dritte Monomer, usw.

Terminologie unter Verwendung eines "/" in Bezug auf die chemische Identität eines Copolymers (z. B. ein "Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer") bezeichnet, wie hier verwendet, die Comonomere, die copolymerisiert werden, um das Copolymer herzustellen. Der Begriff "Ethylen- $\alpha$ -Olefin-Copolymer" ist hier das Äquivalent zu "Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer".

Copolymere werden, wie hier verwendet, als Monomere angegeben, d. h. benannt, aus denen die Copolymere hergestellt werden. Die Formulierung "Propylen/Ethylen-Copolymer" bezieht sich hier beispielsweise auf das Copolymer, das durch die Copolymerisation von sowohl Propylen als auch Ethylen mit oder ohne weitere(s) Comonomer(e) hergestellt wird. Der Begriff "Monomer" bezieht sich auf eine Einheit eines Polymers, die von einem in der Polymerisationsreaktion verwendeten Monomer abgeleitet ist. Die Formulierung " $\alpha$ -Olefin-Monomer" bezieht sich auf eine Einheit in beispielsweise einem Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, wobei die Polymerisationseinheit jener "Rückstand" ist, der von dem  $\alpha$ -Olefinmonomer abgeleitet ist, nachdem es reagiert, um ein Teil der Polymerkette zu werden, d. h. jener Teil des Polymers, den ein einzelnes  $\alpha$ -Olefin-Monomer beiträgt, nachdem es reagiert, um ein Teil der Polymerkette zu werden.

Der Begriff "heterogenes Polymer" bezieht sich, wie hier verwendet, auf Polymerisationsreaktionsprodukte mit relativ weiter Variation des Molekulargewichts und relativ weiter Schwankung der Zusammensetzungsverteilung, d. h. Polymere, die beispielsweise unter Verwendung konventioneller Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt werden. Heterogene Polymere sind in verschiedenen Schichten der erfindungsgemäß verwendeten Folie

brauchbar. Solche Polymere enthalten typischerweise eine relativ weite Vielfalt von Kettenlängen und Comonomerprozentsätzen.

Der Begriff "heterogener Katalysator" bezieht sich hier auf einen Katalysator, der zur Verwendung in der Polymerisation heterogener Polymere wie oben definiert geeignet ist. Heterogene Katalysatoren sind aus mehreren Arten von aktiven Stellen zusammengesetzt, die sich in Lewis-Acidität und sterischer Umgebung unterscheiden. Ziegler-Natta-Katalysatoren sind heterogene Katalysatoren. Beispiele für heterogene Ziegler-Natta-Systeme schließen Metallhalogenide ein, die mit einem organometallischen Cokatalysator aktiviert werden, wie mit Trialkylaluminium komplexiertes Titanchlorid, das gegebenenfalls Magnesiumchlorid enthält, und in Patenten wie US-A-4 302 565 von Goeke et al. und US-A-4 302 566 von Karol et al. zu finden sind, auf die beide hiermit in ihrer Gesamtheit Bezug genommen wird.

Der Begriff "homogener Katalysator" bezieht sich auf Polymerisationsreaktionsprodukte mit relativ enger Molekulargewichtsverteilung und relativ enger Zusammensetzungsverteilung. Homogene Polymere können in verschiedenen Schichten von erfindungsgemäß brauchbaren Mehrschichtfolien verwendet werden. Homogene Polymere unterscheiden sich strukturell von heterogenen Polymeren, da homogene Polymere eine vergleichsweise einheitliche Sequenzverteilung der Comonomere innerhalb einer Kette, eine spiegelbildliche Sequenzverteilung in allen Ketten und eine Ähnlichkeit der Länge aller Ketten zeigen, d. h. eine engere Molekulargewichtsverteilung. Homogene Polymere werden typischerweise unter Verwendung von Metallocen oder anderer Katalyse vom Single-Site-Typ hergestellt, statt Ziegler-Natta-Katalysatoren zu verwenden.

Insbesondere können homogene Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere nach einem oder mehreren Verfahren charakterisiert werden, die Fachleuten bekannt sind, wie Molekulargewichtsverteilung ( $M_w/M_n$ ), Breitenindex der Molekulargewichtsverteilung (CDBI), enger Schmelzbereich und Einzelschmelzpunktverhalten. Die Molekulargewichtsverteilung ( $M_w/M_n$ )m auch als "Polydispersität" bekannt, kann durch Gelpermeationschromatographie ermittelt wer-

den. Homogene Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere, die erfindungsgemäß verwendet werden können, haben vorzugsweise einen  $M_w/M_n$  von weniger als 2,7, insbesondere von etwa 1,9 bis 2,5, besonders bevorzugt etwa 1,9 bis 2,3. Der Breitenindex der Zusammensetzungsverteilung (CDBI) der homogenen Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere beträgt im Allgemeinen mehr als etwa 70 %. Der CDBI ist definiert als der Gewichtsprozentsatz der Copolymermoleküle mit einem Comonomergehalt innerhalb von 50 % (d. h. plus oder minus 50 %) des Medianwerts des gesamten molaren Comonomergehalts. Der CDBI von linearem Polyethylen, das kein Comonomer enthält, ist als 100 % definiert. Der Breitenindex der Zusammensetzungsverteilung (CDBI) wird durch die Technik der Eluierungsfraktionierung mit steigender Temperatur (TREF) ermittelt. CDBI-Bestimmung unterscheidet eindeutig homogene Copolymere (d. d. enge Zusammensetzungsverteilung, die durch CDBI-Werte von im Allgemeinen über 70 % bewertet wird) von VLDPEs, die kommerziell erhältlich sind und im Allgemeinen eine breite Zusammensetzungsverteilung haben, die im Allgemeinen durch CDBI-Werte von im Allgemeinen weniger als 55 % bewertet wird. TREF-Daten und Berechnungen, um aus diesen den CDBI eines Copolymers zu ermitteln, werden leicht aus Daten erhalten, die nach im Stand der Technik bekannten Verfahren ermittelt werden, wie beispielsweise Eluierungsfraktionierung mit steigender Temperatur, die beispielsweise in Wild et al., J. Poly. Sci. Poly. Phys. Ed., Band 20, Seite 441 (1982) beschrieben ist. Die homogenen Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere haben vorzugsweise einen CDBI größer als 70 %, d. h. einen CDBI von etwa 70 % bis 99 %. Im Allgemeinen zeigen die erfindungsgemäß brauchbaren homogenen Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere auch einen relativ engen Schmelzbereich im Vergleich zu "heterogenen Copolymeren", d. h. Polymeren mit einem CDBI von weniger als 55 %. Vorzugsweise zeigen die homogenen Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere ein im Wesentlichen singuläres Schmelzpunktverhalten mit einem mittels Differentialscanningkalorimetrie (DSC) bestimmten Peak-Schmelzpunkt ( $T_m$ ) von etwa 60°C bis 105°C. Vorzugsweise hat das homogene Copolymer einen DSC-Peak  $T_m$  von etwa 80°C bis 100°C. Die Formulierung "im Wesentlichen Einzelschmelzpunkt" bedeutet, wie hier

verwendet, dass mindestens etwa 80 Gew.% des Materials einem einzigen Peak  $T_m$  bei einer Temperatur im Bereich von etwa 60°C bis 105°C entsprechen und im Wesentlichen keine nennenswerte Fraktion des Materials einen Peak-Schmelzpunkt über etwa 115°C hat, bestimmt mittels DSC-Analyse. DSC-Messungen wurden auf einem Perkin Elmer System 7 Thermalanalysesystem vorgenommen. Die angegebenen Schmelzdaten sind zweite Schmelzwerte, d. h. die Probe wird mit einer programmierten Rate von 10°C/Min auf eine Temperatur unterhalb ihres kritischen Bereichs erwärmt. Die Probe wird dann erneut mit einer programmierten Rate von 10°C/Min erwärmt (zweites Schmelzen).

Ein homogenes Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer kann im Allgemeinen durch die Copolymerisation von Ethylen und einem oder mehreren  $\alpha$ -Olefinen hergestellt werden. Das  $\alpha$ -Olefin ist vorzugsweise  $C_3$ - bis  $C_{20}$ - $\alpha$ -Monoolefin, insbesondere  $C_4$ - bis  $C_{12}$ - $\alpha$ -Monoolefin, besonders bevorzugt  $C_4$ - bis  $C_8$ - $\alpha$ -Monoolefin. Besonders bevorzugt umfasst das  $\alpha$ -Olefin mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Buten-1, Hexen-1 und Octen-1, d. h. 1-Buten, 1-Hexen beziehungsweise 1-Octen. Am meisten bevorzugt umfasst das  $\alpha$ -Olefin Octen-1 und/oder ein Gemisch aus Hexen-1 und Buten-1.

Verfahren zur Herstellung und Verwendung homogener Polymere sind in US-A-5 206 075 von Hodgson, Jr., US-A-5 241 031 von Mehta und der internationalen PCT-Anmeldung WO 93/03093 offenbart, wobei hier auf jede von diesen in vollem Umfang Bezug genommen wird. Weitere Details hinsichtlich der Produktion und Verwendung von homogenen Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren sind in der internationalen PCT-Veröffentlichung WO 90/03414 und der internationalen PCT-Veröffentlichung Nr. WO 93/03093 offenbart, die beide Exxon Chemical Patents, Inc. als Anmelder nennen und wobei hier auf beide auch jeweils vollständig Bezug genommen wird.

Eine weitere Spezies homogener Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere ist in US-A-5 272 236 von Lai et al. und US-A-5 278 272 von Lai et al. offenbart, wobei auf beide hier jeweils vollständig Bezug genommen wird.

Der Begriff "Polyolefin" bezieht sich, wie hier verwendet, auf jedes polymerisierte Olefin, das linear, verzweigt, cyclisch, aliphatisch, aromatisch, substituiert oder unsubstituiert sein kann. Speziell sind in den Begriff Polyolefin Homopolymere von Olefin, Copolymere von Olefin, Copolymere von Olefin und nicht-olefinischem Conomoner, das mit dem Olefin copolymerisierbar ist, wie Vinylmonomeren, modifizierten Polymeren derselben und dergleichen eingeschlossen. Spezifische Beispiele schließen Polyethylenhomopolymer, Polypropylenhomopolymer, Polybuten, Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Buten/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, Ethylen/Ethylacrylat-Copolymer, Ethylen/Butylacrylat, Ethylen/Methylacrylat-Copolymer, Ethylen/Acrylsäure-Copolymer, Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer, modifiziertes Polyolefinharz, Ionomerharz, Polymethylpenten, usw. ein. Modifiziertes Polyolefinharz schließt modifiziertes Polymer ein, das durch Copolymerisieren des Homopolymers des Olefins oder Copolymers desselben mit ungesättigter Carbonsäure, z. B. Maleinsäure, Fumarsäure und dergleichen oder einem Derivat derselben, wie dem Anhydrid, Ester oder Metallsalz oder dergleichen, hergestellt ist. Es kann auch erhalten werden, indem in das Olefinhomopolymer oder Copolymer eine ungesättigte Carbonsäure, z. B. Maleinsäure, Fumarsäure oder dergleichen oder ein Derivat derselben wie das Anhydrid, ein Ester oder Metallsalz oder dergleichen eingebracht wird.

Begriffe zur Bezeichnung von Polymeren, wie "Polyamid", "Polyurethan", usw., schließen, wie hier verwendet, nicht nur Polymere ein, die sich wiederholende Einheiten umfassen, die von Monomeren abgeleitet sind, von denen bekannt ist, dass sie unter Bildung eines Polymers des genannten Typs polymerisieren, sondern schließen auch Comonomere, Derivate, usw. ein, die mit Monomeren copolymerisieren können, von denen bekannt ist, dass sie unter Bildung des genannten Polymers polymerisieren. Der Begriff "Polyamid" umfasst somit sowohl Polymere, die sich wiederholende Einheiten umfassen, die von Monomeren wie Caprolactam abgeleitet sind, die unter Bildung von Polyamid polymerisieren, als auch Copolymere ein, die von der Copolymerisation von Caprolactam mit

einem Comonomer abgeleitet ist, dass, wenn es allein polymerisiert wird, nicht zur Bildung eines Polyamids führt. Begriffe, die Polymere angeben, schließen auch "Gemische" solcher Polymere mit anderen Polymeren eines anderen Typs ein.

Der Begriff "Anhydridfunktionalität" bezieht sich, wie hier verwendet, auf jede Form von Anhydridfunktionalität, wie das Anhydrid von Maleinsäure, Fumarsäure, usw, unabhängig davon, ob es mit einem oder mehreren Polymeren gemischt, auf ein Polymer gepfropft oder mit einem Polymer copolymerisiert ist, und schließt im Allgemeinen auch Derivate solcher Funktionalitäten ein, wie davon abgeleitete Säuren, Ester und Metallsalze.

Der Begriff "modifiziertes Polymer" bezieht sich, wie hier verwendet, ebenso wie spezifischere Formulierungen wie "modifiziertes Ethylen/Vinylacetat-Copolymer" oder "modifiziertes Polyolefin" auf solche Polymere mit einer Anhydridfunktionalität wie unmittelbar zuvor definiert, die darauf gepfropft und/oder damit copolymerisiert und/oder damit gemischt ist. Vorzugsweise sind bei diesen modifizierten Polymere die Anhydridfunktionalität aufgepfropft oder copolymerisiert, im Unterschied zu einer bloßen Mischung.

Der Begriff "anhydridhaltiges Polymer" bezieht sich, wie hier verwendet, auf ein oder mehrere der folgenden: (1) Polymere, die durch Copolymerisieren von anhydridhaltigem Monomer mit einem zweiten anderen Monomer erhalten werden, und (2) anhydridgepfropfte Copolymere und (3) eine Mischung aus Polymer und anhydridhaltiger Verbindung.

Die Begriffe "Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer" und "Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer" beziehen sich, wie hier verwendet, auf solche heterogenen Materialien wie Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE), Polyethylen mit mittlerer Dichte (MDPE), lineares Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE) und Polyethylen mit sehr niedriger und ultraniedriger Dichte (VLDPE und ULDPE) sowie solche homogenen Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere wie metallocenkatalysierte, lineare, homogene Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerharze EXACT(TM), erhältlich von Exxon Chemical Company, Baytown, Texas, homogene, im Wesentlichen lineare Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere

mit langkettiger Verzweigung (z. B. Copolymere, die als AFFINITY (TM)-Harze und ENGAGE (TM)-Harze bekannt sind, erhältlich von Dow Chemical Company, Midland, Michigan, USA) sowie lineare homogene Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymerharze TAFMER (TM), die von Mitsui Petrochemical Corporation erhältlich sind. Sowohl die oben genannten heterogenen Polymere als auch die homogenen Polymere schließen im Allgemeinen Copolymere von Ethylen mit einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt von  $C_4$ - bis  $C_{10}$   $\alpha$ -Olefinen ein, wie Buten-1 (d. h. 1-Buten), Hexen-1, Octen-1, USW. Während LDPE und MDPE höher verzweigt als LLDPE, VLDPE, ULDPE, EXACT (TM)-Harz und TAFMER-Harz sind, hat diese letztere Gruppe von Harzen eine relativ große Anzahl von kurzen Verzweigungen statt der längeren Verzweigungen, die in LDPE und MDPE vorhanden sind. AFFINITY (TM)-Harze und ENGAGE (TM)-Harze haben eine relativ große Anzahl kurzkettiger Verzweigungen in Kombination mit einer relativ kleinen Anzahl an langkettigen Verzweigungen. LLDPE hat eine Dichte, die üblicherweise im Bereich von etwa  $0,91 \text{ g/cm}^3$  bis etwa  $0,94 \text{ g/cm}^3$  liegt.

Im Allgemeinen umfasst das Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer ein Copolymer, das aus der Copolymerisation von etwa 80 bis 99 Gew.% Ethylen und 1 bis 20 Gew.%  $\alpha$ -Olefin resultiert. Vorzugsweise umfasst das Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer ein Copolymer, das aus der Copolymerisation von etwa 85 bis 95 Gew.% Ethylen und 5 bis 15 Gew.%  $\alpha$ -Olefin resultiert.

Erfindungsgemäß brauchbare Folien können Einschicht- oder Mehrschichtfolie sein. Wenn sie eine Mehrschichtfolie ist, hat die Folie vorzugsweise insgesamt 1 bis 20 Schichten, insbesondere 2 bis 12 Schichten. Die Mehrschichtfolie kann jede Gesamtanzahl von Schichten und jede gewünschte Gesamtdicke haben, solange die Folie die gewünschten Eigenschaften für den speziellen Verpackungsvorgang liefert, in dem die Folie verwendet wird, z. B.  $O_2$ -Sperrcharakteristika, freie Schrumpfung, Schrumpfspannung, optische Eigenschaften, Modul, Siegelfestigkeit, usw.

Die Begriffe "innere Schicht" und "Innenschicht" beziehen sich hier auf jede Schicht einer Mehrschichtenfolie, bei der

beide ihrer Hauptoberflächen direkt an eine andere Schicht der Folie geklebt sind.

Der Begriff "Innenseitenschicht" bezieht sich, wie hier verwendet, auf eine äußere Folienschicht einer Mehrschichtfolie, die ein Produkt verpackt, welche relativ zu den anderen Schichten der Mehrschichtfolie am nächsten an dem Produkt liegt. "Innenseitenschicht" wird auch in Bezug auf die am weitesten Innen liegende Schicht einer Vielzahl konzentrisch angeordneter Schichten verwendet, die simultan durch eine Ringdüse coextrudiert werden.

Die Formulierung "äußere Schicht" bezieht sich, wie hier verwendet, auf jede Folienschicht einer Folie, bei der weniger als zwei ihrer Hauptoberflächen direkt an einer anderen Schicht der Folie geklebt sind. Die Formulierung schließt Einschicht- und Mehrschichtfolien ein. Alle Mehrschichtfolien haben zwei und nur zwei Außenschichten, bei denen jeweils eine Hauptoberfläche an nur eine weitere Schicht der Mehrschichtfolie geklebt ist. In Einschichtfolien gibt es nur eine Schicht, die natürlich eine Außenschicht ist, da keine ihrer beiden Hauptoberflächen an eine andere Schicht der Folie geklebt ist.

Die Formulierung "Außenseitenschicht" bezieht sich hier auf die Außenschicht einer Mehrschichtfolie, die ein Produkt verpackt, welche relativ zu den anderen Schichten in der Mehrschichtfolie am weitesten von dem Produkt entfernt ist. "Außenseitenschicht" wird auch in Bezug auf die am weitesten außen liegende Schicht einer Vielzahl konzentrisch angeordneter Schichten verwendet, die simultan durch eine Ringdüse coextrudiert werden.

Der Begriff "direkt klebend" ist, wie hier verwendet, in Anwendung auf Folienschichten definiert als Adhäsion der vorliegenden Folienschicht an der Zielfolienschicht ohne eine Verbindungsschicht, Klebstoff oder andere Schicht dazwischen. Im Unterschied dazu schließt, wie hier verwendet, das Wort "zwischen" in Anwendung auf eine Folienschicht, die als zwischen zwei anderen spezifizierten Schichten befindlich bezeichnet wird, sowohl direktes Kleben der vorliegenden Schicht zwischen



den beiden anderen Schichten, zwischen denen sie sich befindet, sowie das Fehlen von direktem Kleben an einer oder beiden der zwei anderen Schichten ein, zwischen denen sich die vorliegende Schicht befindet, d. h. dass eine oder mehrere weitere Schichten zwischen die vorliegende Schicht und eine oder mehrere der Schichten geschoben sein können, zwischen denen sich die vorliegende Schichten befindet.

Der Begriff "Kern" und die Formulierung "Kernschicht" beziehen sich, wie hier verwendet, in Anwendung auf Mehrschichtfolien auf jede innere Folienschicht, die eine andere Hauptfunktion hat, als als Klebstoff oder Verträglichmacher zum Kleben zweier Schichten aneinander zu dienen. Üblicherweise versteht die Kernschicht oder -schichten die Mehrschichtfolie mit einem gewünschten Festigkeitsniveau, d. h. Modul und/oder optischen Eigenschaften und/oder zusätzlicher Gebrauchsbständigkeit und/oder spezifischer Undurchlässigkeit.

Die Begriffe "Siegelschicht", "Siegelungsschicht", "Heißsiegelschicht" und "Versiegelungsschicht" beziehen sich, wie hier verwendet, auf eine Außenschicht oder -schichten, die an der Siegelung der Folie mit sich selbst, einer anderen Folienschicht der selben oder einer anderen Folie und/oder einem anderen Artikel, der keine Folie ist, beteiligt ist bzw. sind. Es ist auch zu erkennen, dass im Allgemeinen bis zu den äußeren 3 mil einer Folie an der Siegelung der Folie mit sich selbst oder einer anderen Schicht beteiligt sein können. In Bezug auf Verpackungen, die nur Siegelungen vom Flossentyp im Unterschied zu Siegelungen vom überlappenden Typ aufweisen, bezieht sich die Formulierung "Siegelschicht" im Allgemeinen auf die Innenseitenfolienschicht einer Verpackung sowie von Stützsichten innerhalb von 3 mil der Innenseitenoberfläche der Siegelschicht, wobei die Innenseitenschicht oft auch als Nahrungsmittelkontaktschicht beim Verpacken von Nahrungsmitteln dient. In der Verpackungstechnik verwendete Siegelschichten schließen im Allgemeinen thermoplastische Polymere ein, wie Polyolefin, Polyamid, Polyester und Polyvinylchlorid.

Der Begriff "Verbindungsschicht" bezieht sich, wie hier verwendet, auf jede innere Folienschicht, die den Hauptzweck hat, zwei Schichten miteinander zu verkleben. Verbindungsschichten können jedes Polymer mit einer daran befindlichen polaren Gruppe oder jedes andere Polymer umfassen, das ausreichend Zwischenschichtenadhäsion an angrenzenden Schichten liefert, die ansonsten nicht klebende Polymere umfassen.

Die Formulierung "Hautschicht" bezieht sich, wie hier verwendet, auf eine Außenseitenschicht einer Mehrschichtfolie beim Verpacken eines Produkts, wobei die Hautschicht Abnutzung unterliegt.

Die Formulierung "Massenschicht" bezieht sich hier auf jede Schicht einer Folie, die vorhanden ist, um die Gebrauchsfestigkeit, Zähigkeit, den Modul usw. einer Mehrschichtfolie zu verbessern. Massenschichten umfassen im Allgemeinen Polymere, die im Vergleich zu anderen Polymeren in der Folie preisgünstig sind, welche einem speziellen Zweck dienen, der nichts mit Gebrauchsfestigkeit, Modul, usw. zu tun hat.

Die Bezeichnungen "erste Schicht", "zweite Schicht" zeigen, wie hier verwendet, im Allgemeinen die Weise an, nach der eine Mehrschichtfolienstruktur aufgebaut ist. Das heißt, dass die erste Schicht im Allgemeinen ohne irgendwelche der beschriebenen zusätzlichen Schichten vorliegen sein, oder dass die ersten und zweiten Schichten ohne irgendwelche der beschriebenen zusätzlichen Schichten vorliegen können, usw.

Der Begriff "Extrusion" wird, wie hier verwendet, unter Bezugnahme auf das Verfahren der Bildung von Endlosformen verwendet, indem ein geschmolzenes Kunststoffmaterial durch eine Düse gedrückt und nachfolgend abgekühlt oder chemisch gehärtet wird. Unmittelbar vor der Extrusion durch die Düse wird das relativ hochviskose Polymermaterial in eine rotierende Schnecke mit variablem Gang, d. h. einen Extruder eingespeist, der das polymere Material durch die Düse drückt.

Der Begriff "Coextrusion" bezieht sich, wie hier verwendet, auf das Verfahren, nach dem die Ausgaben von zwei oder mehr Extrudern in einem Verteilerblock glatt zusammengebracht werden,

um einen Mehrschichtstrom zu bilden, der in eine Düse eingespeist wird, um ein Schichten aufweisendes Extrudat herzustellen. Coextrusion kann beim Folienblasen, der Folien- und Flachfolienextrusion, dem Blasformen und Extrusionsbeschichten verwendet werden.

Der Begriff "Maschinenrichtung", hier mit "MD" abgekürzt, bezieht sich, wie hier verwendet, auf eine Richtung "entlang der Länge" der Folie, d. h. in der Richtung der Folie, so wie die Folie während der Extrusion und/oder Beschichtung gebildet wird. Der Begriff "Querrichtung", hier mit "TD" abgekürzt, bezieht sich in eine Richtung quer über die Folie, senkrecht zu der Maschinen- oder Längsrichtung.

Der Begriff "freie Schrumpfung" bezieht sich hier auf die prozentuale Dimensionsänderung in einem 10 cm x 10 cm Probestück der Folie, wenn es bei 85°C (185°F) geschrumpft wird, wobei die quantitative Bestimmung gemäß ASTM D 2732 durchgeführt wird, die im 1990 Annual Book of ASTM Standards, Band 08.02, Seiten 368 bis 371 beschrieben ist, auf die hier vollständig Bezug genommen wird.

Obwohl der überwiegende Teil der obigen Definitionen im Wesentlichen dem entspricht, was der Fachmann darunter versteht, können eine oder mehrere der obigen Definitionen hier zuvor in einer Weise definiert worden sein, die sich aufgrund der hier gegebenen speziellen Beschreibung der Erfindung von der Bedeutung unterscheidet, die der Fachmann ihnen normalerweise gibt.

Die erfindungsgemäß verwendete Folie kann im Allgemeinen eine Einschichtfolie oder eine Mehrschichtfolie sein. Die in Figur 1 gezeigte Mehrschichtfolie umfasst zwei Schichten, in Figur 2 sechs Schichten, in Figur 3 acht Schichten, in Figur 5 sieben Schichten und in Figur 6 neun Schichten. Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäß verwendete Folie 2 bis 20 Schichten, insbesondere 2 bis 12 Schichten und besonders bevorzugt 4 bis 9 Schichten.

Im Allgemeinen kann die erfindungsgemäß verwendete Mehrschichtfolie jede gewünschte Gesamtdicke aufweisen, solange die Folie die gewünschten Eigenschaften für das spezielle Verpack-

kungsverfahren liefert, in dem die Folie verwendet wird. Vorzugsweise hat die erfindungsgemäß verwendete Folie eine Gesamtdicke (d. h. eine kombinierte Dicke aller Schichten) von etwa 0,3 bis 15 mil (1 mil entspricht 0,001 Zoll oder 25,4  $\mu\text{m}$ ), insbesondere etwa 1 bis 10 mil und besonders bevorzugt 1,5 bis 8 mil. Bei schrumpfbaren Hüllen ist der Bereich von 1,5 bis 3 mil besonders bevorzugt, während für Lamine, die in Kochverpackungen verwendet werden, der Bereich von 4 bis 8 mil noch stärker bevorzugt ist.

In Figur 1 umfasst Mehrschichtfolie 10 die erste Schicht 11 und die zweite Schicht 12. Die erste Schicht 11 dient als Fleischkontaktschicht. Die zweite Schicht 12 dient als Schutzschicht.

Figuren 2 und 3 illustrieren zwei alternative bevorzugte Ausführungsformen für orientierte wärmeschrumpfbare Mehrschichtfolien, die in dem erfindungsgemäßen verpackten Produkt verwendet werden sollen. Figur 2 illustriert eine Sechsschichtfolie, und Figur 3 illustriert eine Achtschichtfolie. Diese beiden Folien sind besonders geeignet zur Verarbeitung zu wärmeschrumpfbaren Beuteln und Hüllen zum erfindungsgemäßen Verpacken von Fleischprodukten.

Figur 2 illustriert eine bevorzugte Ausführungsform einer wärmeschrumpfbaren Mehrschichtfolie 13, die zum erfindungsgemäßen Verpacken von Fleisch in Beuteln, Hüllen und Folien verwendet werden soll. Die erste Schicht 14 dient als Innenseitenschicht und hat eine äußere Fleischkontaktoberfläche 20 zum direkten Kontakt mit dem zu verpackenden Fleisch. Die erste Schicht 14 umfasst ein Olefin/Acrylsäure-Copolymer mit einem Vicat-Erweichungspunkt in °F von mindestens [232 - 5,0 (% Acrylsäuregehalt)]. Die Acrylsäure kann Acrylsäure oder ein Homolog sein, z. B. Methacrylsäure. Das Olefin ist vorzugsweise Ethylen. Insbesondere hat das Olefin/Acrylsäure-Copolymer einen Vicat-Erweichungspunkt in °F von mindestens [232 - 4,6 (% Acrylsäuregehalt)], besonders bevorzugt [232 - 4,3 (% Acrylsäuregehalt)], bevorzugter [232 - 4,0 (% Acrylsäuregehalt)], noch stärker bevorzugt [232 - 3,7 (% Acrylsäuregehalt)]. Vorzugsweise beträgt

der Vicat-Erweichungspunkt des Olefin/Acrylsäure-Copolymers etwa 160°F bis etwa 300°F, insbesondere etwa 170°F bis etwa 250°F, bevorzugte etwa 190°F bis etwa 230°F und stärker bevorzugt etwa 200°F bis etwa 220°F.

Bei verpackten Produkten, bei denen die Folie zu einem heißsiegelbaren Beutel verarbeitet wird, ist bevorzugt, dass das Olefin/Acrylsäure-Copolymer der ersten Schicht 14 einen Vicat-Erweichungspunkt von mindestens 175°F (vorzugsweise 175 bis 300°F), insbesondere mindestens 185°F (vorzugsweise 185 bis 300°F), bevorzugter mindestens 195°F (vorzugsweise 195 bis 300°F) und stärker bevorzugt mindestens 205°F (vorzugsweise 205 bis 300°F) hat. In Hinsicht auf den Acrylsäuregehalt umfasst das Olefin/Acrylsäure-Copolymer der ersten Schicht 14 vorzugsweise Acrylsäuremonomer in einer Menge von mindestens 1 Gew.% (vorzugsweise etwa 1 bis 30), insbesondere mindestens 3 Gew.% (vorzugsweise etwa 3 bis 20), bevorzugter mindestens 5 Gew.% (vorzugsweise etwa 5 bis 15) und bevorzugt mindestens 7 Gew.% (vorzugsweise etwa 7 bis 13), stärker bevorzugt mindestens 9 Gew.% (vorzugsweise etwa 9 bis 10). In einigen bevorzugten Situationen kann der Acrylsäuremonomergehalt so hoch wie 10 %, vorzugsweise 15 %, in einigen Fällen sogar 30 % sein. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Olefin/Acrylsäure-Copolymer der ersten Schicht 14 vorzugsweise ein Blockcopolymer aus Ethylen und Acrylsäure. In anderen bevorzugten Ausführungsformen wird das Olefin/Acrylsäure-Copolymer der ersten Schicht 14 neutralisiert, um ein Ionomer zu ergeben, oder wird mit anderen Comonomeren terpolymerisiert, die zusammen mit dem in dem Terpolymer vorhandenen Acrylsäuremonomer dazu beitragen, den Vicat-Erweichungspunkt des Terpolymers zu senken oder zu erhöhen.

Das Olefin/Acrylsäure-Copolymer der ersten Schicht 14 hat vorzugsweise einen Schmelzpunkt (in °F) von mehr als  $[248^{\circ}\text{F} - 5 (\% \text{ Acrylsäuremonomergehalt})]$ . Vorzugsweise ist der Schmelzpunkt höher als  $[248^{\circ}\text{F} - 4,7 (\% \text{ Acrylsäuremonomergehalt})]^{\circ}\text{C}$ , insbesondere höher als  $[248^{\circ}\text{F} - 4,3 (\% \text{ Acrylsäuremonomergehalt})]^{\circ}\text{C}$ , bevorzugter höher als  $[248^{\circ}\text{F} - 4 (\% \text{ Acrylsäuremonomergehalt})]^{\circ}\text{C}$  und bevorzugter höher als  $[248^{\circ}\text{F} - 3,6 (\% \text{ Acrylsäuremonomergehalt})]^{\circ}\text{C}$ .

halt)]°C. Vorzugsweise sollte der Schmelzpunkt mindestens 200°F, insbesondere etwa 210 bis 300°F, bevorzugter etwa 220 bis 260°F und bevorzugter etwa 230 bis 250°F sein.

Die erste Schicht 14 kann ferner zusätzliche Polymere umfassen. Bevorzugte Polymere schließen mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefin, Polystyrol, Polyamid, Polyester, polymerisiertem Ethylen/Vinylalkohol, Polyvinylidenchlorid, Polyether, Polyurethan, Polycarbonat und stärkehaltigem Polymer ein, insbesondere mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Buten/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer und Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer.

Das Olefin/Acrylsäure-Copolymer der ersten Schicht 14 hat vorzugsweise einen Schmelzindex von etwa 0,3 bis 50, insbesondere etwa 0,5 bis 10 und bevorzugter etwa 1 bis 5.

Vorzugsweise sind bei dem Olefin/Acrylsäure-Copolymer weniger als 30 % des Polymers bei 194°F geschmolzen, insbesondere weniger als 25 % des Polymers bei 194°F geschmolzen, bevorzugter weniger als 20 % des Polymers bei 194°F geschmolzen und bevorzugter weniger als 15 % des Polymers bei 194°F geschmolzen.

Das Olefin/Acrylsäure-Copolymer der ersten Schicht 14 umfasst vorzugsweise Antioxidans. Vorzugsweise ist das Antioxidans in einer Menge von etwa 100 bis 1500 ppm, insbesondere etwa 200 bis 1000 ppm vorhanden. Die Antioxidantien sind besonders bevorzugt, wenn das Olefin/Acrylsäure-Copolymer bestrahlt werden soll. Die Einbringung des Antioxidans ist besonders bevorzugt, weil angenommen wird, dass das Olefin/Acrylsäure-Copolymer der ersten Schicht 14 anfälliger für Vernetzung ist als zuvor erhältliche Olefin/Acrylsäure-Copolymere wie SURLYN<sup>®</sup> 1650 Ionomerharz, und Vernetzung der Siegelschicht macht das Anwenden einer hermetischen Heißsiegelung vergleichsweise schwierig.

Die obige Beschreibung der ersten Schicht 14 gilt nicht nur für die Mehrschichtfolie von Figur 2, sondern auch für alle Folien, die in dem erfindungsgemäß verpackten Produkt brauchbar sind.

Die erste Schicht 14 hat vorzugsweise eine Dicke von etwa 0,1 bis 4 mil, insbesondere etwa 0,2 bis etwa 1 mil, besonders bevorzugt etwa 0,3 bis 0,8 mil. In Ausführungsformen, in denen das verpackte Produkt einen Beutel umfasst, in den ein Fleischprodukt verpackt und nachfolgend gegart wird, umfasst die erste Schicht 14 vorzugsweise mindestens 10 % des Gesamtgewichts der Mehrschichtfolie, insbesondere etwa 12 Gew.% bis 25 Gew.% der gesamten Mehrschichtfolie. Im Fall von orientierten Folien, die zur Herstellung von Beuteln verwendet werden, ist es bevorzugt, dass das Olefin/Acrylsäure-Copolymer der ersten Schicht 14 weniger als 35 Gew.% der Mehrschichtfolie, insbesondere etwa 5 bis 25 Gew.% der Mehrschichtfolie, bevorzugter etwa 10 bis 20 Gew.% der Mehrschichtfolie ausmacht, da dickere Schichten während des Orientierungsverfahrens zu Problemen führen können.

Die zweite Schicht 15 dient als außenseitige wärmebeständige und Schutzschicht und hat vorzugsweise eine Dicke von 0,1 bis 5 mil, insbesondere 0,2 bis 3 mil, bevorzugter 0,3 bis 2 mil und bevorzugter etwa 0,5 bis 1,5 mil (1 mil = 25,4  $\mu$ m). Vorzugsweise umfasst die zweite Schicht 15 mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefin, Polystyrol, Polyamid, Polyester, polymerisiertem Ethylen/Vinylalkohol, Polyvinylidenchlorid, Polyether, Polyurethan, Polycarbonat und stärkehaltigem Polymer, insbesondere mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefin, bevorzugter mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Buten/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer und Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer und noch bevorzugter einem Gemisch aus 80 Gew.% Ethylen/Vinylacetat-Copolymer (mit 6,5 Gew.% Vinylacetat) mit 20 Gew.% Polyethylen mit hoher Dichte.

Die dritte Schicht 16 ist eine Kernschicht, die zwischen der ersten Schicht 14 und der zweiten Schicht 15 angeordnet ist und vorzugsweise ein Polymer mit relativ hohen  $O_2$ -Sperrcharakteristika umfasst. Vorzugsweise hat die dritte Schicht 16 eine Dicke von etwa 0,05 bis 2 mil, insbesondere 0,05 bis 0,5 mil, bevorzugter 0,1 bis 0,3 mil und stärker bevorzugt etwa 0,12 bis

0,17 mil (1 mil = 25,4  $\mu$ m). Vorzugsweise umfasst die dritte Schicht 16 mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus polymerisiertem Ethylen/Vinylalkohol (EVOH), Polyvinylidenchlorid, Polyamid, Polyester und Polyalkylencarbonat, insbesondere mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus EVOH und Polyamid, insbesondere EVOH, bevorzugter EVOH mit etwa 44 Mol.% Ethylenmonomer.

Die vierte Schicht 17 ist eine Verbindungsschicht zwischen der zweiten Schicht 15 und der dritten Schicht 16. Als allgemeine Regel sollten Verbindungsschichten einen relativ hohen Verträglichkeitsgrad mit Sperrschichten, wie polymerisiertem EVOH, sowie Nicht-Sperrschichten haben, wie polymerisierten Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren, und im Allgemeinen sind die Zusammensetzung, Anzahl und Dicke der Verbindungsschicht(en) so, wie es Fachleuten bekannt ist. Vorzugsweise hat die vierte Schicht 17 eine Dicke von etwa 0,01 bis 2 mil, insbesondere 0,05 bis 0,3 mil und bevorzugter etwa 0,1 bis 0,25 mil (1 mil = 25,4  $\mu$ m). Vorzugsweise umfasst die vierte Schicht 17 mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus modifiziertem Polyolefin, Ionomer, Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer, Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer, Polyamid und Polyurethan, insbesondere mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus modifiziertem Polyolefin und Polyurethan, bevorzugter mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus modifiziertem Polyolefin und Polyurethan, stärker bevorzugt mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus modifiziertem Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, modifiziertem Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer und modifiziertem Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer, bevorzugter anhydridgepfropftes lineares Polyethylen mit niedriger Dichte.

Die fünfte Schicht 18, eine Kernschicht zwischen der ersten Schicht und der dritten Schicht, versieht die Mehrschichtfolie mit gewünschten Gebrauchsfestigkeit-, Schrumpf- und optischen Eigenschaften und umfasst vorzugsweise bei Bereitstellung dieser Eigenschaften ein Polymer mit relativ niedrigen Kosten. Vorzugsweise hat die fünfte Schicht 18 eine Dicke von etwa 0,1 bis 3



mil, insbesondere 0,2 bis 1,5 mil, bevorzugter 0,3 bis 1 mil und stärker bevorzugt etwa 0,50 bis 0,80 mil (1 mil = 25,4  $\mu$ m). Die fünfte Schicht 17 umfasst vorzugsweise mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefin, Polystyrol, Polyamid, Polyester, polymerisiertem Ethylen/Vinylalkohol, Polyvinylidenchlorid, Polyether, Polyurethan, Polycarbonat und stärkehaltigem Polymer, insbesondere mindestens einem Mitglied ausgewählt aus Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Buten/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer und Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer, besonders bevorzugt Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer.

Die sechste Schicht 19 ist eine Verbindungsschicht zwischen der dritten Schicht und der fünften Schicht. Die sechste Schicht 19 hat die gleiche bevorzugte Dicke und chemischen Zusammensetzungen wie die vierte Schicht 17.

Figur 3 illustriert eine alternative bevorzugte Ausführungsform einer wärmeschrumpfbaren Mehrschichtfolie 21, die zum erfindungsgemäßen Verpacken von Fleisch in Beutel, Hüllen und Folien verwendet werden soll. Mehrschichtfolie 21 umfasst die erste Schicht 22, die zweite Schicht 23, die dritte Schicht 24, die vierte Schicht 25, die fünfte Schicht 26, die sechste Schicht 27, die siebte Schicht 28 und die achte Schicht 29.

Die erste Schicht 22 ist eine Fleischkontakt- und Heißsiegelschicht, die vorzugsweise analog zu der ersten Schicht 14 von Figur 2 ist und als Innenseitenschicht dient und eine äußere Fleischkontaktoberfläche 20 zum direkten Kontakt mit dem zu verpackenden Fleisch aufweist. Vorzugsweise hat die erste Schicht 22 eine Dicke und chemische Zusammensetzung, die zu der ersten Schicht 14 von Figur 2 analog sind.

Die zweite Schicht 23 ist eine äußere Schutzschicht, die vorzugsweise zu der zweiten Schicht 14 von Figur 2 analog ist. Vorzugsweise hat die zweite Schicht 23 eine Dicke und chemische Zusammensetzung analog zu der zweiten Schicht 14 von Figur 2.

Die dritte Schicht 24 ist eine Kernschicht zwischen der ersten Schicht 22 und der zweiten Schicht 23, und ist vorzugsweise analog zu der dritten Schicht 16 von Figur 2. Vorzugsweise

hat die dritte Schicht 24 eine Dicke und chemische Zusammensetzung, die zu der dritten Schicht 16 von Figur 2 analog sind.

Die vierte Schicht 25 ist eine Verbindungsschicht zwischen der zweiten Schicht 23 und der dritten Schicht 24, und ist vorzugsweise analog zu der vierten Schicht 17 von Figur 2. Vorzugsweise hat die vierte Schicht 25 eine Dicke und chemische Zusammensetzung, die zu der vierten Schicht 17 von Figur 2 analog sind.

Die fünfte Schicht 26 ist eine Kernschicht zwischen der zweiten Schicht 23 und der vierten Schicht 25, und liefert Mehrschichtfolie 21 Gebrauchsfestigkeit, verbesserte Wärmeschrumpfeigenschaften und verbesserte optische Eigenschaften. Vorzugsweise hat die fünfte Schicht 26 eine Dicke und chemische Zusammensetzung, die zu der fünften Schicht 18 von Figur 2 analog sind.

Die sechste Schicht 27 ist eine Kernschicht zwischen der ersten Schicht 22 und der dritten Schicht 24, und liefert Mehrschichtfolie 21 Gebrauchsfestigkeit, verbesserte Wärmeschrumpfeigenschaften und verbesserte optische Eigenschaften. Vorzugsweise hat die sechste Schicht 27 eine Dicke und chemische Zusammensetzung, die zu der fünften Schicht 26 analog sind.

Die siebte Schicht 28 ist eine Verbindungsschicht zwischen der sechsten Schicht 27 und der dritten Schicht 24 und ist vorzugsweise analog zu der vierten Schicht 25. Vorzugsweise hat die siebte Schicht 28 eine Dicke und chemische Zusammensetzung, die zu der vierten Schicht 25 analog sind.

Die achte Schicht 29 ist eine Kernschicht zwischen der siebten Schicht 28 und der dritten Schicht 24 und liefert Mehrschichtfolie 21 verbesserte Gebrauchsfestigkeit und elastische Erholung, und umfasst vorzugsweise ein Polymer mit relativ hohem Modul und/oder relativ hoher elastischer Erholung, wie ein Polyamid, ein Polyester und/oder ein thermoplastisches Elastomer. Vorzugsweise hat die achte Schicht 29 eine Dicke von etwa 0,05 bis 1 mil, insbesondere 0,1 bis 0,5 mil, bevorzugter etwa 0,2 bis 0,4 mil und stärker bevorzugt etwa 0,3 mil (1 mil = 25,4  $\mu\text{m}$ ). Vorzugsweise umfasst die achte Schicht 29 ein Polyamid,

insbesondere mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 66, Polyamid 69, Polyamid 610 und Polyamid 612, Polyamid 61, Polyamid 6T, MXD6 und Copolymeren derselben, besonders bevorzugt ein Gemisch aus 50 Gew.% Polyamid 6 und 50 Gew.% Copolyamid 6/12.

Die erfindungsgemäßen Folien sind für viele Formen von Verpackungsanwendungen geeignet, wie gekräuselte Hüllen, wärmeschrumpfbare Beutel, Folien (sowohl wärmeschrumpfbar als auch nicht wärmeschrumpfbar) und Bahn- und Deckelmaterial, das zum Thermoformen geeignet ist. Die in Figur 2 und Figur 3 illustrierten Folien sind jedoch besonders gut geeignet zur Verwendung in wärmeschrumpfbaren Beuteln und Hüllen. In einer bevorzugten Ausführungsform haben Mehrschichtfolie 13 und Mehrschichtfolie 21 vorzugsweise eine freie Schrumpfung in Maschinenrichtung von mindestens 10 % bei einer Temperatur von 85°C (185°F) (ASTM D 2732) und eine freie Schrumpfung in Querrichtung von mindestens 10 % bei einer Temperatur von 85°C (185°F). Die Mehrschichtfolie 13 und Mehrschichtfolie 21 haben insbesondere eine freie Schrumpfung in mindestens einer Richtung von mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 %, insbesondere mindestens 40 % und stärker bevorzugt mindestens 50 % bei einer Temperatur von 85°C (185°F). In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden Mehrschichtfolie 13 und Mehrschichtfolie 21 orientiert, sind jedoch beide thermofixiert/getempert, wodurch sich eine freie Schrumpfung in Querrichtung von weniger als 10 % bei 85°C (185°F), insbesondere eine freie Schrumpfung in Querrichtung von weniger als 5 % bei 85°C (185°F) ergibt.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Mehrschichtfolie 13 und Mehrschichtfolie 21 auf der Fleischkontaktoberfläche der Innenseitenschicht und gegebenenfalls auf der Außenseitenoberfläche der Außenseitenschicht coronabehandelt. Coronabehandlung der Innenseitenschicht kann zu verringerter Absonderung führen. Coronabehandlung der Außenseitenoberfläche kann die Bindung während des Heißsiegeln der Außenseitenschicht an einer anderen Schicht verbessern, wie der Fleischkontaktoberfläche der Innenseitenschicht in einer Lappenverbindung/-siegelung.

Die in den Figuren 2 und 3 dargestellten Mehrschichtfolien werden vorzugsweise gemäß einem Verfahren hergestellt, das schematisch in Figur 4 gezeigt ist, bei dem die verschiedenen polymeren Formulierungen aus einer Vielzahl von Extrudern 31, von denen in Figur 4 nur zwei gezeigt sind, Runddüse 30 zugeführt werden. Die Anzahl der Extruder 31 ist mindestens so groß wie die Anzahl der verschiedenen chemischen Zusammensetzungen, die in den verschiedenen Schichten der Mehrschichtfolie vorhanden sind, kann jedoch unter Anzahl der Schichten der Folie liegen, wenn ein Strom aus einem Extruder aufgeteilt wird, um zwei verschiedene Folienschichten zu bilden. Die verschiedenen Schichten der Folie werden in Runddüse 30 verbunden, was zur Bildung von Schlauch 32 führt, der ein im Wesentlichen nicht orientiertes Band ist, das alle der Schichten umfasst, die letztendlich in der erfindungsgemäß verwendeten Folie vorhanden sind. Die Fleischkontaktschicht, d. h. die erste Schicht, ist die Innenseitenschicht von Schlauch 32, und die Schutzschicht, d. h. die zweite Schicht, ist die Außenseitenschicht von Schlauch 32. Die Sperrschicht, die verschiedenen Kernschichten und die verschiedenen Verbindungsschichten werden zwischen den ersten und zweiten Schichten in der Reihenfolge angeordnet, die in den in Figuren 2 und 3 gezeigten Querschnittsdiagrammen dargestellt ist.

Die Runddüse 30 wird in konventioneller Weise durch nicht gezeigte Mittel erwärmt. Wenn Schlauch 32 aus der Seite von Düse 30 austritt, wird Maisstärke (nicht illustriert) auf die Innenseite von Schlauch 32 gesprüht, um Blockieren von Schlauch 32 zu verhindern, wie Fachleuten bekannt ist. Wenn Schlauch 32 die Vorderseite von Düse 30 verlässt, wird Schlauch 32 in einer Abwärtsrichtung durch Wasserkühlring 34 hindurch abwärts gezogen, durch den Wasser 38 abwärts über die Außenoberfläche von Schlauch 32 und kaskadenartig abwärts in Tank 35 fließt. Überlauf 36 hält den Wasserpegel 38 in Tank 35 aufrecht. Schlauch 32 wird abwärts und zwischen den angetriebenen Quetschwalzen 37 gezogen.

Nach Leiten über Führungswalzen 39 wird Schlauch 32 durch einen Abtaststrahl einer elektronischen Vernetzungseinheit

(nicht dargestellt) geführt, wie Fachleuten bekannt ist. Schlauch 32, der aus der elektronischen Vernetzungseinheit austritt, wird dann in den heißen Ofen 40 eingespeist. Am Ausgang des Ofens 40 befinden sich Quetschwalzen 41, die den mittlerweile erwärmten Schlauch 32 sofort in eine Orientierungszone befördern, in der der austretende erwärmte Schlauch gleichzeitig gereckt und gezogen wird, was zur Bildung einer Blase aus orientierter Mehrschichtfolie 43 führt, die erfindungsgemäß verwendet wird. Der warme Schlauch wird nach Austreten aus Ofen 40 mittels Aufblasen mit Luft 42 (die unter Bildung von Blasen zwischen Quetschwalzen 41 und Quetschwalzen 44 in den Schlauch eingebracht wird) in Querrichtung gereckt und in Maschinenrichtung durch Quetschwalzen 44 gezogen, die die resultierende orientierte Mehrschichtfolie 43 mit höherer Geschwindigkeit befördern als der Geschwindigkeit, mit der der Schlauch 32 von Quetschwalzen 41 gefördert wird. Mehrschichtfolie 43 wird durch Außenluft abgekühlt, während sie sich in der Blasenkonfiguration befindet. Die Blase der orientierten Mehrschichtfolie 43 wird allmählich mit Hilfe von konvergierenden Walzen 45 flachgelegt. Nach dem Zusammenfallen der Blase aus Mehrschichtfolie 43 durch konvergierende Walzen 45 wird die resultierende flachgelegte Mehrschichtfolie zu Aufwickelrolle 46 geführt, die von einem Motor (nicht dargestellt) gedreht wird.

Die resultierende Mehrschichtfolie kann verwendet werden, um Beutel, Hüllen, usw. zu bilden, die wiederum zum erfindungsgemäßen Verpacken von Fleischprodukten verwendet werden können. Die folgenden Beispiele 1, 2 und 3 bieten weitere detaillierte Informationen über einige der bevorzugten Folien, deren Verwendung beim Verpacken eines Fleischprodukts und die daraus erhaltenen unerwarteten Ergebnisse.

Figuren 5 und 6 illustrieren zwei bevorzugte Ausführungsformen von erfindungsgemäß zu verwendenden Mehrschichtlaminatfolien. Figur 5 illustriert eine Siebenschichtfolie, und Figur 6 illustriert eine Neunschichtfolie. Diese beiden Folien sind besonders gut geeignet zur Verwendung in Thermoformungsverfahren, sowohl als die formende Bahn, d. h. eine Thermoformen zu unter-

ziehende Bahn, als auch zur Verwendung als Deckelmaterial. Das Deckelmaterial ist vorzugsweise eine Mehrschichtfolie, die die gleiche Anzahl an Schichten und relativen Prozentsätzen (Dicken) der Schicht aufweist, wobei sie sich nur darin unterscheidet, dass sie eine Gesamtdicke von etwa 50 % der Gesamtdicke der entsprechenden formenden Bahn hat.

Siebenschichtfolie 50, die in Figur 5 gezeigt ist, umfasst die erste Schicht 51, die als Innenseitenschicht dient und eine äußere Fleischkontaktoberfläche 20 zum direkten Kontakt mit dem zu verpackenden Fleisch (nicht dargestellt) aufweist. Im Allgemeinen ist die erste Schicht 51 analog zu der in Figur 2 dargestellten ersten Schicht 14 und hat eine zu der ersten Schicht 14 aus Figur 2 analoge chemische Zusammensetzung, vorzugsweise hat die erste Schicht 51 eine Dicke von etwa 0,02 bis 3 mil. Wenn die erste Schicht 51 die gesamte Siegelschicht ausmacht, hat sie vorzugsweise eine Dicke von etwa 1,2 bis 2,6 mil, insbesondere etwa 2,3 mil. Wenn die erste Schicht 51 als bloße Beschichtung auf einer darunter befindlichen Siegelschicht wirkt, hat die erste Schicht 51 vorzugsweise eine Dicke von etwa 0,1 bis 0,8 mil, insbesondere etwa 0,3 mil (1 mil = 25,4  $\mu$ m).

Die zweite Schicht 52 ist eine Kernschicht, die verbesserte Gebrauchsfestigkeit, verbesserte Thermoformbarkeit und Wärmebeständigkeit liefert. Vorzugsweise hat die zweite Schicht 52 eine Dicke von etwa 0,2 bis 10 mil, insbesondere 0,3 bis 8 mil und bevorzugter etwa 0,6 mil (1 mil = 25,4  $\mu$ m). Vorzugsweise umfasst die zweite Schicht 52 mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefin, Polystyrol, Polyamid, Polyester, polymerisiertem Ethylen/Vinylalkohol, Polyvinylidenchlorid, Polyether, Polyurethan, Polycarbonat und stärkehaltigem Polymer, insbesondere mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamid, Polyester und Polyolefin, besonders bevorzugt Polyamid und stärker bevorzugt Polyamid 6.

Die dritte Schicht 53 ist eine Kernschicht zwischen der ersten Schicht 51 und der zweiten Schicht 52, die gegebenenfalls als O<sub>2</sub>-Sperrschicht dienen kann. Im Allgemeinen kann die dritte Schicht 53 eine Dicke von etwa 0,1 bis 5 mil, vorzugsweise 0,3

bis 1,5 mil, insbesondere etwa 0,8 mil haben (1 mil = 25,4  $\mu$ m). Vorzugsweise umfasst die dritte Schicht 53 mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefin, Polystyrol, Polyamid, Polyester, EVOH, Polyvinylidenchlorid, Polyether, Polyurethan, Polycarbonat und stärkehaltigem Polymer, insbesondere mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus EVOH, Polyvinylidenchlorid, gepfropften Polyolefin, Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer und gepfropftem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, bevorzugter mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus EVOH und Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer und bevorzugt EVOH.

Die vierte Schicht 54 ist eine Kernschicht zwischen der ersten Schicht 51 und der dritten Schicht 53 und stattet Mehrschichtfolie 50 mit gewünschten Gebrauchsfestigkeits- und Thermoformungscharakteristika aus. Bevorzugt hat die vierte Schicht 54 eine Dicke von etwa 0,1 bis 8 mil, insbesondere 0,2 bis 4 mil, bevorzugter 0,4 bis 0,7 mil und bevorzugt etwa 0,6 mil (1 mil = 25,4  $\mu$ m). Vorzugsweise umfasst die vierte Schicht 54 mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefin, Polystyrol, Polyamid, Polyester, EVOH, Polyvinylidenchlorid, Polyether, Polyurethan, Polycarbonat und stärkehaltigem Polymer, insbesondere mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamid, Polyester und Polyolefin, insbesondere Polyamid 6.

Die fünfte Schicht 55 ist eine Verbindungsschicht zwischen der ersten Schicht 51 und der vierten Schicht 54. Vorzugsweise hat die fünfte Schicht 55 eine Dicke von etwa 0,05 bis 9 mil, insbesondere 0,2 bis 2 mil und bevorzugter etwa 0,65 mil (1 mil = 25,4  $\mu$ m). Vorzugsweise umfasst die fünfte Schicht 55 mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus modifiziertem Polyolefin, modifiziertem Polystyrol, modifiziertem Polyamid, modifiziertem Polyester, modifiziertem polymerisiertem Ethylen/Vinylalkohol, modifiziertem Polyvinylidenchlorid, modifiziertem Polyether, modifiziertem Polyurethan, modifiziertem Polycarbonat und modifiziertem stärkehaltigem Polymer, insbesondere mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend

aus modifiziertem Polyolefin und elastomermodifiziertem Polyolefin, insbesondere mindestens einem Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anhydridgepfropftem Polyolefin, elastomermodifiziertem Polyolefin, bevorzugter mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus elastomermodifiziertem Polyolefin und anhydridgepfropftem linearem Polyethylen mit niedriger Dichte.

Die sechste Schicht 56 und die siebte Schicht 57 werden im Allgemein als Schichtenpaar statt als individuelle Schichten verwendet. Die sechste Schicht 56 ist eine Verbindungs- und Massenschicht zwischen der zweiten Schicht 52 und der siebten Schicht 57. Die chemische Zusammensetzung der sechsten Schicht 56 ist in der chemischen Zusammensetzung der oben beschriebenen fünften Schicht 55 vorzugsweise ähnlich. Die sechste Schicht 56 hat am meisten bevorzugt jedoch eine Dicke von etwa 1,85 mil.

Die siebte Schicht 57 ist eine Schutz-, Thermoformungs- und wärmebeständige äußere Schicht, die direkt an die sechste Schicht 56 gebunden ist. Die chemische Zusammensetzung und Dicke der siebten Schicht 57 sind vorzugsweise analog zu derjenigen der zuvor beschriebenen zweiten Schicht 52. Am meisten bevorzugt hat die siebte Schicht 57 jedoch eine Dicke von etwa 1,2 mil.

Figur 6 illustriert eine alternative bevorzugte Ausführungsform einer Mehrschichtfolie 60, die insbesondere für Thermoformungsverfahren zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen verpackten Produkt geeignet sind. Bei Mehrschichtfolie 60 sind die erste Schicht 61, die zweite Schicht 62, die vierte Schicht 64, die fünfte Schicht 65, die sechste Schicht 66 und die siebte Schicht 67 von Mehrschichtfolie 60 analog zu den entsprechenden Schichten der Mehrschichtfolie 50 von Figur 5, d. h. in Bezug auf relative Anordnung, Dicke und chemische Zusammensetzung.

Obwohl bei Mehrschichtfolie 60 jedoch die dritte Schicht 63 die gleiche relative Position wie die dritte Schicht 53 von Figur 5 hat, d. h. zwischen der ersten Schicht 61 und der zweiten Schicht 62, ist die chemische Zusammensetzung und Dicke der dritten Schicht 63 vorzugsweise von der dritten Schicht 53 von Figur 5 verschieden, d. h. die dritte Schicht 63 umfasst vor-



zugsweise kein EVOH. Vorzugsweise umfasst die dritte Schicht 63 mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus modifiziertem Polyolefin, modifiziertem Polystyrol, modifiziertem Polyamid, modifiziertem Polyester, modifiziertem polymerisiertem Ethylen/Vinylalkohol, modifiziertem Polyvinylidenchlorid, modifiziertem Polyether, modifiziertem Polyurethan, modifiziertem Polycarbonat und modifiziertem stärkehaltigem Polymer, insbesondere mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus modifiziertem Polyolefin und elastomermodifiziertem Polyolefin, insbesondere mindestens einem Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anhydridgepfropftem Polyolefin, elastomermodifiziertem Polyolefin, bevorzugter mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus elastomermodifiziertem Polyolefin und anhydridgepfropftem linearem Polyethylen mit niedriger Dichte. Vorzugsweise hat die dritte Schicht 63 eine Dicke von etwa 0,05 bis 9 mil, vorzugsweise 0,2 bis 2 mil, insbesondere etwa 0,9 mil (1 mil = 25,4  $\mu$ m).

Die achte Schicht 68 ist eine Kernschicht zwischen der sechsten Schicht 66 und der siebten Schicht 67 und versieht Mehrschichtfolie 60 mit verbesserter Gebrauchsfestigkeit und verbesserter Thermoformbarkeit. Vorzugsweise hat die achte Schicht 68 eine Dicke von etwa 0,2 bis 10 mil, vorzugsweise 0,3 bis 8 mil, insbesondere etwa 0,3 bis 1,2 mil und bevorzugter etwa 0,6 mil (1 mil = 25,4  $\mu$ m). Vorzugsweise umfasst die achte Schicht 68 mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefin, Polystyrol, Polyamid, Polyester, polymerisiertem Ethylen/Vinylalkohol, Polyvinylidenchlorid, Polyether, Polyurethan, Polycarbonat und stärkehaltigem Polymer, insbesondere mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamid, Polyester und Polyolefin, besonders bevorzugt Polyamid, bevorzugter ein Gemisch aus 75 Gew.% Polyamid 6 mit 25 Gew.% amorphem Nylon.

Die neunte Schicht 69 ist eine Kernschicht zwischen der ersten Schicht 61 und der fünften Schicht 65 und stattet die Mehrschichtfolie mit verstärkter Gebrauchsfestigkeit und erhöhtem Volumen aus, und da die äußere erste Schicht 61 vorzugsweise

dünn ist, wirkt sie auch zusammen mit der ersten Schicht 61 als Siegelunterstützungsschicht. Vorzugsweise kann die neunte Schicht 69 eine Dicke von etwa 0,1 bis 5 mil, vorzugsweise 0,5 bis 4 mil, insbesondere 1 bis 3 mil, besonders bevorzugt etwa 2 mil haben (1 mil = 25,4  $\mu$ m). Vorzugsweise umfasst die neunte Schicht 69 mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefin, Polystyrol, Polyamid, Polyester, polymerisiertem Ethylen/Vinylalkohol, Polyvinylidenchlorid, Polyether, Polyurethan, Polycarbonat und stärkehaltigem Polymer, insbesondere mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyolefin, bevorzugter mindestens ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer und Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer, besonders bevorzugt lineares Polyethylen mit niedriger Dichte.

Die Folien der Figuren 5 und 6 können nach einem Gießcoextrusionsverfahren hergestellt werden, das schematisch in Figur 7 dargestellt ist, wobei die verschiedenen polymeren Formulierungen aus einer Vielzahl (vorzugsweise 3 bis 10) von Extrudern 72, von denen nur einer in Figur 7 dargestellt ist, der schlitzförmigen Düse 71 zugeführt werden. Die Anzahl der Extruder 72 ist mindestens so groß wie die Anzahl der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen, die in den verschiedenen Schichten der Mehrschichtfolie vorhanden sind, es können jedoch weniger als die Anzahl der Schichten der Folie sein, falls ein Strom aus einem Extruder aufgeteilt wird, um zwei unterschiedliche Folien-schichten zu bilden. Typischerweise sind die Extruder Einschneckenextruder, die Polymerkörner oder Pellets unter erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck in eine kontinuierliche gleichförmige Schmelze umwandeln. Die in den verschiedenen Extrudern gebildeten geschmolzenen Massen werden in mehrere Schichten in einem Strom zusammengeführt, der über die Breite des Schlitzes von Düse 71 zu einem flachen laminaren Strom gedrückt wird und nachfolgend durch den Schlitz von Düse 71 gedrückt wird, um die gewünschte Form zu ergeben. Nach Passieren des Schlitzes von Düse 71 gelangt der extrudierte Schmelzestrom 74 vertikal abwärts

und kontaktiert tangential Kühlwalze 73, die die Schmelze 74 abschreckt, wobei darauf Mehrschichtfolie 75 gebildet wird. Kühlwalze 73 ist hochglanzpolierte und wassergekühlt und dreht sich mit dem extrudierten Schmelzestrom 74 mit der Geschwindigkeit, mit der Schmelzestrom 74 und Folie 75 transportiert werden. Folie 75 verlässt dann die Oberfläche der Kühlwalze 73 und kann danach die Oberfläche von einer bis drei Hilfskühlwalzen (in Figur 7 ist nur eine Hilfskühlwalze 76 dargestellt) kontaktieren, die auch wassergekühlt und hochglanzpoliert sind und die Mehrschichtfolie 75 weiter abkühlen, die danach über Führungswalzen 77 und durch den Spalt von Quetschwalzen 78 geführt wird. Folie 75 wird danach über Führungswalzen 79 und 80 geführt. Nachfolgend gelangt Folie 75 in einen Spalt zwischen Kautschukquetschwalze 81 und der Quetschwalze aus rostfreiem Stahl 82 und wird dann durch Wickelvorrichtung 84 zu Rolle 83 aufgewickelt. Die Breite der Gießfolienbahn wird durch die Düsenschlitzbreite bestimmt. Die Dicke der Folie 75 wird durch die Beziehung zwischen dem Ausstoß des Extruders 72 und der Aufnahmegeschwindigkeit der Folie 75 bestimmt.

Alternativ können erfindungsgemäß brauchbare orientierte, wärmeschrumpfbare Folien gemäß Verfahren hergestellt werden, die in USSN 08/539 919 von R. Ramesh offenbart sind, auf die hier in ihrer Gesamtheit Bezug genommen wird.

Figur 8 illustriert ein Substrat/Beschichtungsverfahren zur Herstellung von Mehrschichtfolien, die beispielsweise die in den Figuren 5 und 6 dargestellten Folien sein können. In Figur 8 wird eine Substratfolie 85, die von Walze 86 zugeführt wird, auf Kühlwalze 73 gerichtet und mit geschmolzener Beschichtung 87, die vertikal aus Schlitzdüse 71 abwärts zu Kühlwalze 73 gelangt, beschichtet, wobei die geschmolzene Beschichtung 87 mittels Extruder 72 durch Schlitzdüse 71 gedrückt wird. Beschichtung 87 wird durch Kühlwalze 73 abgekühlt, wobei die Wärme aus Beschichtung 87 durch Substratfolie 85 und in Kühlwalze 73 dringt, um zu einem beschichteten Substrat 88 zu führen. Wenn weitere nachgeordnete Kühlwalzen vorhanden sind, wie Kühlwalze 76, kann weiteres Kühlen durch direkten Kontakt der Beschichtung 87 mit der

glatten Oberfläche der zusätzlichen Kühlwalze 76 bewirkt werden, d. h. ohne dass sich Substratfolie 85 zwischen Beschichtung 87 und zusätzlicher Kühlwalze 76 befindet. Anschließend nachgeordnete Verarbeitung des beschichteten Substrats 88 ist die gleiche wie in Figur 7 beschrieben.

Die Folien der Figuren 5 und 6 werden vorzugsweise nach dem in US-A-4 287 151 von Esakov et al. beschriebenen Verfahren hergestellt, auf die hier auch in ihrer Gesamtheit Bezug genommen wird.

Die in den Figuren 5 und 6 illustrierten und zuvor detailliert beschriebenen Folien werden vorzugsweise in einem Verpackungsverfahren verwendet, das eine Thermoformungsstufe verwendet. Sowohl eine Formungsbahn als auch eine Nicht-Formungsbahn können aus zwei separaten Rollen zugeführt werden, wobei die Formungsbahn von einer Rolle zugeführt wird, die auf dem Bett der Maschine befestigt ist, um die "Tasche" der Verpackung zu bilden, d. h. den Produkthohlraum. Die Nicht-Formungsbahn, d. h. das Deckelmaterial, wird üblicherweise von einer oben befestigten Welle zugeführt, um die luftdichte obere Versiegelung der Verpackung zu vervollständigen. Bei jeder Bahn ist ihre Fleischkontakt/Siegelungsoberfläche in Richtung der jeweiligen anderen orientiert, so dass zum Zeitpunkt der Siegelung die Siegeloberflächen einander gegenüberliegen. Die Formungsbahn wird durch Transportketten vorwärtsbewegt, und die zuvor versiegelte Verpackung zieht die obere Nicht-Formungsbahn zusammen mit der unteren Bahn weiter, wenn sich die Maschine vorwärtsbewegt.

Die erste Stufe in dem Verpackungsprozess besteht in der Formung des Produkthohlraums in der Formungsbahn. Die Hohlraum-bildung ist ein Dreistufenverfahren: Vorwärtsbewegen - Erwärmen - Formen. Während ein Hohlraum geformt wird, wird die Bahn für den nächsten Hohlraum vorgeheizt, bevor sie über den Taschenformungsprägestempel bewegt wird. Um dies zu bewirken, wird die Formungsbahn auf 70°C bis 80°C erwärmt, indem sie mittels Vakuum gegen eine Heizvorrichtung vom Kontakttyp gepresst wird. Die Formungsbahn wird dann unter Verwendung von Druckluft oder Vakuum oder beiden gepresst. Druckluft schiebt die erwärmte Folie

von oben in den Hohlraum des Prägestempels, und Vakuumdruck zieht andersherum von dem Prägestempel aus die Folie in Form. Ein Stopfen wird verwendet, um die Bewegung der erwärmten Folien in den Hohlraum des Prägestempels zu unterstützen.

Nach dem Formen bringen die Transportketten die leere Tasche zu der Beladestation, in der das Produkt entweder handbeladen oder in den Hohlraum gepumpt wird. Die Transportketten bringen dann das beladene Produkt zu der Vakuum- und Siegelstation.

Das Siegelverfahren ist eine Reihe von Verfahrensschritten, die gleichzeitig oder unter geringfügiger Überlappung durchgeführt werden. Wenn die obere Folie sich über dem gefüllten Hohlraum an Ort und Stelle befindet, schließt sich die Siegelkammer. Zwischen den oberen und unteren Folien wird Luft aus der Verpackung entfernt. Die obere Kammer oder der Deckel verwendet eine geheizte Siegelplatte, die auf 160 bis 170°C (302°F bis 338°F) eingestellt ist und die Nicht-Formungsbahn und die Formungsbahn miteinander verbindet.

Das Vakuum in der Siegelvorrichtung gleicht Kammerdrücke aus und stellt sicher, dass keine Luft zwischen dem Produkt und der Formungsbahn eingeschlossen wird. Die Siegeldiaphragmen, die frei von Luft sind, werden nun mit Druckluft gefüllt. Dies drückt die geheizte Siegelplatte gegen die obere Folie, wobei die heißsiegelbaren Oberflächen der beiden Bahnen zwischen der Siegelplatte und der T-förmigen Siegeldichtung aus Kautschuk komprimiert werden. Die Wärme und der Druck von der Siegelplatte führen dazu, dass sich die beiden Oberflächen der Folien miteinander verbinden, wodurch das Produkt in einer Vakuumumgebung versiegelt wird. Ungefähr 0,4 bis 0,5 Sekunden nach Ende der Siegelung werden die oberen und unteren Kammern an die Atmosphäre entlüftet, was dazu führt, dass die oberen und unteren Folie um das Produkt herum zusammenfallen. Nun evakuieren die Siegeldiaphragmen, und die Siegelplatte bewegt sich zurück. Außenluft strömt in die Kammern. Wenn die Luftdrücke ausgeglichen sind, kann sich der untere Teil des Prägestempels abwärts bewegen,

wodurch die Verpackung aus der Siegelstation heraus bewegt werden kann.

Die versiegelte Verpackung wird dann durch ein Kontaktmessersystem von der Bahn abgetrennt. Die Packungen werden durch einen Schrumpftunnel mit Heißwasser (96°C, 205°F) geführt. Die Verpackungen werden auf Gestellen angeordnet und in einem Ofen mit hoher Feuchtigkeit gegart. Das Produkt wird dann gekühlt und ist bereit zum Transport oder zur Weiterverarbeitung, die das Abstreifen der Verpackung von dem Produkt beinhalten kann.

Die zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mehrschichtfolien verwendeten Polymerkomponenten können auch geeignete Mengen anderer Additive enthalten, die normalerweise in solche Zusammensetzungen eingeschlossen sind. Zu diesen gehören Gleitmittel wie Talkum, Antioxidantien, Füllstoffe, Pigmente und Farbstoffe, Strahlungsstabilisatoren, Antistatikmittel, Elastomere und ähnliche Additive, wie Fachleuten auf dem Gebiet der Verpackungsfolien bekannt ist.

Obwohl erfindungsgemäß brauchbare Folie nicht immer bestrahlt werden muss, wird die Folie in mindestens einer bevorzugten Ausführungsform bestrahlt. In dem Bestrahlungsverfahren wird die Folie einer Behandlung mit energiereicher Strahlung unterzogen, wie Coronaentladung, Plasma, Flammen, Ultraviolettstrahlung, Röntgenstrahlung,  $\gamma$ -Strahlung,  $\beta$ -Strahlung und Hochenergieelektronenbehandlung, die die Oberfläche der Folie ändern können und/oder Vernetzung zwischen Molekülen des bestrahlten Materials herbeiführen kann. Die Bestrahlung von polymeren Folien ist in US-A-4 064 296 von Bornstein et al. offenbart, auf die hier in ihrer Gesamtheit Bezug genommen wird. Bornstein et al. offenbaren die Verwendung von ionisierender Strahlung zum Vernetzen von in der Folie vorhandenem Polymer.

Strahlungsdosen werden hier in der Strahlungseinheit "Rad" angegeben, wobei eine Million Rad, auch als Megarad bekannt, als "MR" bezeichnet wird, oder in der Strahlungseinheit kiloGray (kGy), wobei 10 kiloGray für 1 MR stehen, wie Fachleuten bekannt ist. Um zu Vernetzung zu führen, wird das Polymer einer geeigneten Strahlungsdosis von Hochenergieelektronen, vorzugsweise mit

einem Elektronenbeschleuniger, ausgesetzt, wobei das Dosisniveau durch Standarddosimetrieverfahren ermittelt wird. Eine geeignete Strahlungsdosis von Hochenergieelektronen liegt im Bereich von bis zu 16 bis 166 kGy, insbesondere etwa 30 bis 139 kGy und besonders bevorzugt 50 bis 100 kGy. Vorzugsweise erfolgt die Bestrahlung durch einen Elektronenbeschleuniger und das Dosierungsniveau wird durch Standarddosimetrieverfahren bestimmt. Es können jedoch auch andere Beschleuniger wie ein Van-der-Graaf- oder Resonanztransformator verwendet werden. Die Strahlung ist nicht auf Elektronen von einem Beschleuniger begrenzt, da jede ionisierende Strahlung verwendet werden kann. Eine bevorzugte Menge an Strahlung hängt von der Folie und ihrer Endanwendung ab.

Die Begriffe "Coronabehandlung" und "Coronaentladungsbehandlung" beziehen sich, wie hier verwendet, darauf, dass die Oberflächen von thermoplastischen Materialien wie Polyolefinen Coronaentladung ausgesetzt werden, d. h. der Ionisierung eines Gases wie Luft in enger Nähe zu einer Folienoberfläche, wobei die Ionisierung initiiert wird, indem eine Hochspannung durch eine nahegelegene Elektrode geleitet wird, und Oxidation und andere Veränderungen der Folienoberfläche, wie Oberflächenrauheit, herbeigeführt werden. Der Begriff Coronabehandlung bezieht sich, wie hier verwendet, auch auf alle Formen von Plasmabehandlung.

Die Coronabehandlung von polymeren Materialien ist in US-A-4 120 716 von Bonet offenbart, erteilt am 17. Oktober 1978, auf die hier in ihrer Gesamtheit Bezug genommen wird. Bonet offenbart verbesserte Haftungseigenschaften der Polyethylenoberfläche durch Coronabehandlung, um die Polyethylenoberfläche zu oxidieren. US-A-4 879 430 von Hoffman, auf die hier auch in ihrer Gesamtheit Bezug genommen wird, offenbart die Verwendung von Coronaentladung zur Behandlung von Kunststoffbahnen zur Verwendung in Verpackungen zum Garen von Fleisch in der Verpackung, wobei die Coronabehandlung der Innenseitenoberfläche der Bahn zur Erhöhung der Adhäsion des Fleisches an dem proteinartigen Material dient.

Bevorzugte Fleischprodukte, die in den erfindungsgemäßen verpackten Produkten verwendet werden, schließen fettreiche proteinarmer Fleischprodukte wie Wurst, Braunschweiger Wurst, Mortadella, Bologneser Wurst oder bestimmte Schinken (wie Schinken mit hohem Wasserzusatz) ein. Die Fleischprodukte umfassen vorzugsweise mindestens 3 Gew.% Fett, insbesondere mindestens 5 % Fett, besonders bevorzugt mindestens 7 % Fett, bevorzugter mindestens 9 % Fett, besonders bevorzugt mindestens 12 % Fett und bevorzugter mindestens 15 % Fett. In einigen Fällen kann das Fleischprodukt einen Fettgehalt so hoch wie 20 % haben.

Vorzugsweise hat das erfindungsgemäß verwendete Fleischprodukt einen Proteingehalt von weniger als 20 %, insbesondere weniger als 15 %, bevorzugter weniger als 13 %, stärker bevorzugt weniger als 11 %, besonders bevorzugt weniger als 9 %, bevorzugter weniger als 8 % und stärker bevorzugt weniger als 7 %.

Figur 9 illustriert eine Ausführungsform eines erfindungsgemäß verpackten Produkts 92, wobei das Produkt in einer Hülle verpackt ist, die durch ein Paar von Klemmen 93 an jedem ihrer Enden verschlossen ist, wobei in der perspektivischen Ansicht in Figur 9 nur eine Klemme gezeigt ist. Folie 94, die zum Verpacken des Fleischprodukts verwendet wird, kann beispielsweise Mehrschichtfolie 13, die in Figur 2 illustriert ist, oder Mehrschichtfolie 21 sein, die in Figur 3 gezeigt ist, wobei beide hiervon zuvor detailliert erörtert wurden. In Figur 9 umfasst das gegarte Fleischprodukt vorzugsweise Schinken, Bologneser Wurst, Mortadella, Wurst oder Braunschweiger Wurst, insbesondere Bologneser Wurst, Mortadella und Braunschweiger Wurst.

Figur 10 illustriert eine weitere Ausführungsform eines erfindungsgemäß verpackten gegarten Fleischprodukts 90. Das Produkt, ein gegartes Fleischprodukt, ist in einem heißgesiegelten wärmeschrumpfbaren Beutel verpackt, in dem das Fleischprodukt gegart worden ist. Die Verpackung umfasst Mehrschichtfolie 91, die beispielsweise die in Figur 2 illustrierte Mehrschichtfolie 13 oder die in Figur 3 illustrierte Mehrschichtfolie 21 sein kann, die beide zuvor detailliert erörtert wurden. In Figur 10



umfasst das gegarte Fleischprodukt vorzugsweise Schweinefleisch in Form von Schinken ohne Knochen.

Figur 11 illustriert eine weitere Ausführungsform eines erfindungsgemäß verpackten gegarten Fleischprodukts 95. Das Produkt, ein gegartes Fleischprodukt, wird in einer heißgesiegelten, thermogeformten Bahn mit einer daran gesiegelten Deckelmateriabahn verpackt, wobei das Fleischprodukt in der versiegelten thermogeformten Verpackung gegart wird. Die Verpackung umfasst Mehrschichtfolie 96, die beispielsweise die in Figur 5 dargestellte Mehrschichtfolie 50 oder die in Figur 6 dargestellte Mehrschichtfolie 60 sein kann, die beide zuvor detailliert erörtert wurden. In Figur 11 umfasst das gegarte Fleischprodukt vorzugsweise Schinken.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, die zur Veranschaulichung gegeben werden und nicht als den Bereich der Erfindung einschränkend angesehen werden sollen. Wenn nicht anderweitig angegeben, beziehen sich alle Prozentsätze, Teile, usw. auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

Ein 146 mm (5 3/4") breites (Abmessung im flachgelegten Zustand) Schlauchmaterial, das als "Band" bezeichnet wird, wurde durch das oben beschriebene und in Figur 4 illustrierte Coextrusionsverfahren hergestellt, wobei der Querschnitt des Band (von der Innenseite des Schlauchs bis zur Außenseite des Schlauchs) wie folgt war:

3,3 mil EAA Nr. 1/

3,5 mil eines Gemisches aus EVA Nr. 1 und HDPE Nr. 1 (20 %)/

0,9 mil anhydridgepfropftes LLDPE Nr. 1/

1,0 mil EVOH/

1,7 Mil eines Gemisches aus Nylon Nr. 1 (50 %) und Nylon Nr. 2 (50 %)/

1,6 mil anhydridgepfropftes LLDPE Nr. 1/

3,1 mil EAA Nr. 2/

2,8 mil (1 mil = 25,4 µm) LLDPE Nr. 2

, worin

EAA Nr. 1 100 % NUCREL™ SEP 735-1 Ethylen/Acrylsäure-Copolymer war, das von E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, Delaware, USA, erhalten wurde. NUCREL™ SEP 735-1 Ethylen/Acrylsäure-Copolymer umfasste ein Gemisch aus 50 % NUCREL™ ARX 84-2 Ethylen/Acrylsäure-Copolymer mit 50 % NUCREL® 31001 Ethylen/Acrylsäure-Copolymer mit etwa 9 bis 10 % Acrylsäuremonomergehalt. NUCREL™ ARX 84-2 Ethylen/Acrylsäure-Copolymer war ein Copolymer, das einen Acrylsäuremonomergehalt von 6,9 % und einen Vicat-Erweichungspunkt von 207°F hatte, was erheblich größer als 232 - 5,0 (% Acrylsäuregehalt) ist, wobei letzterer etwa 195,5°F betrug.

EVA Nr. 1 war PE 5269T (TM) Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, erhalten von Chevron Chemical Company, Houston, Texas, USA.

HDPE Nr. 1 ist FORTIFLEX™ J60-500C-147 Polyethylen mit hoher Dichte, erhalten von Solvay Polymers, Inc., Deer Park, Texas, USA.

LLDPE Nr. 1 war TYMOR™ 1203 lineares Polyethylen mit niedriger Dichte mit einer aufgepfropften Anhydridfunktionalität, erhalten von Morton International, Chicago, Illinois, USA.

EVOH war EVAL™ LC-E105A polymerisierter Ethylen/Vinylalkohol, erhalten von Eval Company of America, Lisle, Illinois, USA.

Nylon Nr. 1 war ULTRAMID™ B4 Polyamid 6, erhalten von BASF Corporation, Parsippany, New Jersey, USA.

Nylon Nr. 2 war GRILON™ CF6S Polyamid 6/12, erhalten von EMS-American Grilon Inc., Sumter, S.C., USA.

LLDPE Nr. 2 war DOWLEX™ 2244A, lineares Polyethylen mit niedriger Dichte, erhalten von Dow Plastics, Freeport, Texas, USA.

EAA Nr. 2 war NUCREL™ ARX 84-2 Ethylen/Acrylsäure-Copolymer, erhalten von E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, Delaware, USA.

Alle Harze wurden bei zwischen 193 und 260°C (380°F und 500°F) extrudiert, und die Düse wurde auf ungefähr 216°C (420°F) erwärmt. Das extrudierte Band wurde mit Wasser gekühlt und flachgelegt, wobei die flachgelegte Breite 146 mm (5 3/4 Zoll) breit in flachgelegter Anordnung war. Das Band wurde dann durch

einen Abtaststrahl einer elektronischen Vernetzungseinheit geführt, wo es eine Gesamtdosis von 50 Grays (kGy) erhielt. Nach Bestrahlung wurde das flachgelegte Band für etwa ein Drittel Minute durch Heißwasser geführt, wobei das Heißwasser eine Temperatur von etwa 96 bis 100°C (206°F bis 210°F) aufwies. Das resultierende erwärmte Band wurde zu einer Blase aufgeblasen und zu einem Folienschlauchmaterial mit einer flachgelegten Breite von 413 mm (16 1/2 Zoll) und einer Gesamtdicke von etwa 58 µm (2,3 mil) orientiert. Die Blase war stabil, und die optischen Eigenschaften und das Erscheinungsbild der Folie waren gut. Es wurde bestimmt, dass das Folienmaterial etwa 20 % freie Schrumpfung in Längsrichtung und etwa 30 % freie Schrumpfung in Querrichtung hatte, wenn es etwa 10 Sekunden in Heißwasser getaucht wurde, wobei das Heißwasser eine Temperatur von 85°C (185°F) hatte, d. h. es wurde ASTM Verfahren D2732-83 verwendet.

Das resultierende Schlauchmaterial wurde zu Folie aufgeschnitten. Die Folie wurde über einem Formungsschuh in Längsrichtung gefaltet, d. h. entlang ihrer Länge, wobei die gegenüberliegenden Ränder durch Anwenden einer Heißsiegelung in Längsrichtung über der Überlappung unter Bildung einer Lappensiegelung verbunden wurde, was in halbkontinuierlicher Weise erfolgte (und als Bildung einer rückwärtigen Naht bezeichnet wird). Die Bildung der rückwärtigen Naht erfolgte in akzeptabler Weise. Dieses Schlauchmaterial wurde dann an einem Ende mit einem Klemmverschluss verschlossen, vom offenen Ende her mit nicht gegarter Bologneser Wurst gefüllt und erneut zugeklemt, um zu runden Stücken zu führen. Die runden Stücke wurden dann mehrere Stunden in einer Umgebung mit hoher Feuchtigkeit bei 63 bis 77°C (145°F bis 170°F) gegart. Nach dem Kühlen wurden die runden Stücke auf Absonderungsfestigkeit bewertet, und es wurde gefunden, dass die runden Stücke keine Absonderung aufwiesen und dass sich nach dem Abstreifen des Fleisches von der Folie eine gleichförmige Proteinschicht auf der Folie befand, wodurch ein adäquates Niveau an Folie-an-Fleisch-Adhäsion gezeigt wird. Die Nahrungsmittelkontaktschicht war die äußere Folienschicht, die EAA Nr. 1 enthielt.

Andere Proben des Schlauchmaterials mit rückwärtiger Naht wurde auch mit ungegartem Leberwurst gefüllt und danach wieder mittels Klemmverschluss verschlossen, um mit Klemmverschluss verschlossene runde Stücke zu erhalten. Diese runden Stücke wurden dann mehrere Stunden in einer Umgebung mit hoher Feuchtigkeit bei 62 bis 77°C (145°F bis 170°F) gegart. Nach dem Abkühlen wurden die runden Stücke auf Absonderungsfestigkeit bewertet, und es wurde gefunden, dass die runden Stücke keine Absonderung aufwiesen und dass sich nach dem Abstreifen des Fleisches von der Folie eine gleichförmige Proteinschicht auf der Folie befand, wodurch ein adäquates Niveau an Folie-an-Fleisch-Adhäsion gezeigt wird. Die Nahrungsmittelkontaktschicht war die äußere Folienschicht, die EAA Nr. 1 enthielt.

#### Beispiel 2

Ein 146 mm (5 3/4") breites (Abmessung im flachgelegten Zustand) Schlauchmaterial, das als "Band" bezeichnet wird, wurde durch das oben beschriebene und in Figur 4 illustrierte Coextrusionsverfahren hergestellt, wobei der Querschnitt des Bandes (von der Innenseite des Schlauchs bis zur Außenseite des Schlauchs) wie folgt war:

3,3 mil EAA Nr. 3/  
3,5 mil eines Gemisches aus EVA Nr. 1 und HDPE Nr. 1 (20 %)/  
0,9 mil anhydridgepfropftes LLDPE Nr. 1/  
1,0 mil EVOH/  
1,7 mil eines Gemisches aus Nylon Nr. 1 (50 %) und Nylon Nr. 2 (50 %)/  
1,6 mil anhydridgepfropftes LLDPE Nr. 1/  
3,1 mil EAA Nr. 2/  
2,8 mil (1 mil = 25,4 µm) LLDPE Nr. 2  
, worin

EAA Nr. 3 100 % NUCREL<sup>TM</sup> SEP 735-2 Ethylen/Acrylsäure-Copolymer war, das von E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, Delaware, USA, erhalten wurde. NUCREL<sup>TM</sup> SEP 735-2 Ethylen/Acrylsäure-Copolymer umfasste ein Gemisch aus 35 % NUCREL<sup>TM</sup> ARX 84-2 Ethylen/Acrylsäure-Copolymer mit 65 % NUCREL<sup>®</sup> 31001 Ethylen/Acryl-

säure-Copolymer mit etwa 9 bis 10 % Acrylsäuremonomergehalt. Alle anderen Harze waren wie in dem obigen Beispiel 1 angegeben.

Eine Folie wurde nach dem oben in Beispiel 1 beschriebenen Coextrusionsverfahren hergestellt. Diese Folie erhielt eine rückwärtige Naht in einer Weise, die zuvor in Beispiel 1 beschrieben wurde. Mehrere Proben des Schlauchmaterials mit rückwärtiger Naht wurden dann mit Bologneser Wurst in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben gegart. Nach dem Kühlen wurden die runden Stücke auf Absonderungsfestigkeit bewertet, und es wurde gefunden, dass die runden Stücke keine Absonderung zeigten und dass es eine gleichförmige Proteinschicht auf der Folie nach Abstreifen des Fleisches von der Folie gab, was ein adäquates Niveau der Folie-an-Fleisch-Adhäsion zeigt. Die Nahrungsmittelkontaktschicht war die äußere Folienschicht, die EAA Nr. 3 enthielt. Die Adhäsion war mit derjenigen der Folie in Beispiel 1 vergleichbar.

Andere Proben des Schlauchmaterials mit rückwärtiger Naht wurde auch mit Leberwurst in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben gegart. Nach dem Kühlen wurden die runden Stücke auf Absonderungsfestigkeit bewertet und es wurde gefunden, dass die runden Stücke keine Absonderung aufweisen und es eine gleichförmige Proteinschicht auf der Folie gab, nachdem das Fleisch von der Folie abgestreift worden war, wodurch ein adäquates Niveau der Folie-an-Fleisch-Adhäsion gezeigt wird. Die Nahrungsmittelkontaktschicht war die äußere Folienschicht, die EAA Nr. 3 enthielt. Die Adhäsion war mit der Folie in Beispiel 1 vergleichbar.

### Beispiel 3

Ein 95 mm (3 3/4") breites (Abmessung im flachgelegten Zustand) Schlauchmaterial, das als "Band" bezeichnet wird, wurde durch das oben beschriebene und in Figur 4 illustrierte Coextrusionsverfahren hergestellt, wobei der Querschnitt des Bandes (von der Innenseite des Schlauchs bis zur Außenseite des Schlauchs) wie folgt war:

2,8 mil EAA Nr. 2/

3,3 mil eines Gemisches aus EVA Nr. 1 (80 %) und HDPE Nr. 1 (20 %)/

0,9 mil anhydridgepfropftes LLDPE Nr. 1/

1,8 Mil eines Gemisches aus Nylon Nr. 1 (50 %) und Nylon Nr. 2 (50 %)/

1,1 mil EVOH/

1,6 mil anhydridgepfropftes LLDPE Nr. 1/

2,2 mil Gemisch aus EAA Nr. 1 (80 %) und HDPE Nr. 1 (20 %)/

3,1 mil (1 mil = 25,4  $\mu$ m) LLDPE Nr. 2

, worin anderen Harze wie in dem obigen Beispiel 1 angegeben waren.

Eine Folie wurde nach dem oben in Beispiel 1 beschriebenen Coextrusionsverfahren hergestellt, um 248 mm (9 3/4") Schlauchmaterial zu ergeben. Diese Folie erhielt eine rückwärtige Naht in einer Weise, die zuvor in Beispiel 1 beschrieben wurde. Mehrere Proben des Schlauchmaterials mit rückwärtiger Naht wurden dann mit Bologneser Wurst in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben gegart. Nach dem Kühlen wurden die runden Stücke auf Absonderungsfestigkeit bewertet, und es wurde gefunden, dass die runden Stücke keine Absonderung zeigten und dass es eine gleichförmige Proteinschicht auf der Folie nach Abstreifen des Fleisches von der Folie gab, was ein adäquates Niveau der Folie-an-Fleisch-Adhäsion zeigt. Die Nahrungsmittelkontaktschicht war die äußere Folienschicht, die EAA Nr. 2 enthielt.

#### Beispiel 4 (Vergleich)

Ein 140 mm (5 1/2") breites (Abmessung im flachgelegten Zustand) Schlauchmaterial, das als "Band" bezeichnet wird, wurde durch das oben beschriebene und in Figur 4 illustrierte Coextrusionsverfahren hergestellt, wobei der Querschnitt des Bandes (von der Innenseite des Schlauchs bis zur Außenseite des Schlauchs) wie folgt war:

2,8 mil Gemisch aus LLDPE Nr. 2 (70 %) und EAA Nr. 4 (30 %)/

3,6 mil eines Gemisches aus EVA Nr. 1 (80 %) und HDPE Nr. 1 (20 %)/

0,7 mil anhydridgepfropftes LLDPE Nr. 1/

1,7 mil eines Gemisches aus Nylon Nr. 1 (50 %) und Nylon Nr. 2 (50 %)/

1,0 mil EVOH/

1,4 mil anhydridgepfropftes LLDPE Nr. 1/

2,8 mil Gemisch aus EVA Nr. 1 (80 %) und EAA Nr. 4 (20 %)/

3,0 mil (1 mil = 25,4  $\mu$ m) LLDPE Nr. 2

, worin

EAA Nr. 4 100 % PRIMACOR™ 1410 Ethylen/Acrylsäure-Copolymer war, das 9,5 % Acrylsäure umfasste, erhalten von Dow Plastics, Freeport, Texas, USA. EAA Nr. 4 hatte einen Vicat-Erweichungspunkt von 178°F, was unter 232 - 5,0 (% Acrylsäuremonomergehalt) liegt. Alle anderen Harze waren wie in dem obigen Beispiel 1 angegeben.

Eine Folie wurde nach dem oben in Beispiel 1 beschriebenen Coextrusionsverfahren hergestellt, um ein Folienschlauchmaterial mit 356 mm (14 Zoll) Breite im flachgelegten Zustand zu erhalten. Diese Folie erhielt eine rückwärtige Naht in einer Weise, die zuvor in Beispiel 1 beschrieben wurde. Mehrere Proben des Schlauchmaterials mit rückwärtiger Naht wurden dann mit Bologneser Wurst in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben gegart. Nach dem Kühlen wurden die runden Stücke auf Absonderungsfestigkeit bewertet. Es wurde gefunden, dass die Adhäsion an dem Fleisch nicht sehr gut war. Die Adhäsion war sehr fleckig und sehr klein, und es gab an mehreren Stellen Absonderungen. Die Adhäsion schien erheblich geringer als diejenige der Folien der Beispiele 1 bis 3 zu sein, bezogen auf Proteinbedeckung und Gesamtbewertung des Kochverlustes (die EAA Nr. 4 umfassende Oberfläche war die Nahrungsmittelkontaktschicht).

Andere Proben des Schlauchmaterials mit rückwärtiger Naht wurden auch mit Leberwurst in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben gegart. Nach dem Kühlen wurden die runden Stücke auf Absonderungsfestigkeit bewertet. Es war ersichtlich, dass die Adhäsion an dem Fleisch nicht sehr gut war. Die Adhäsion war fleckig, und es gab Bereiche von Fettabsonderung. Die Adhäsion schien somit erheblich geringer als diejenige der Folien der Beispiele 1 bis 3 zu sein, bezogen auf Proteinbedeckung und Ge-

sambewertung des Kochverlustes (die EAA Nr. 4 umfassende Oberfläche war die Nahrungsmittelkontaktschicht).

Die Folie dieses Beispiels wurde auch coronabehandelt (bis zu etwa 62 dyne/cm) und nachfolgend mit einer rückwärtigen Naht versehen. Mehrere der resultierenden coronabehandelten Hüllen mit rückwärtiger Naht wurden mit Bologneser Wurst und mehrere andere mit Leberwurst befüllt, anschließend wurden die gefüllten Hüllen in ähnlicher Weise wie oben in Beispiel 1 beschrieben gegart. Nach dem Garen und anschließendem Abkühlen wurden die runden Stücke auf Absonderungsfestigkeit bewertet. Bei beiden Testreihen aus runden Stücken wurde gefunden, dass es Absonderung/Fettabscheidung des Fleisches an den flachgelegten Rändern (ein 2 bis 4 mm breiter Streifen) gab, wo der in dem Verfahren zur Herstellung der rückwärtigen Naht verwendete Formungsschuh die Coronabehandlung von den Rändern der flachgelegten Hülle abgerieben hatte, obwohl die Adhäsion an dem Fleisch gut war (die EAA Nr. 4 umfassende Oberfläche war die Nahrungsmittelkontaktschicht). Das Endergebnis wurde somit als inakzeptables Produkt angesehen.

#### Beispiel 5 (Vergleich)

Proben der kommerziellen CN510 Hüllen wurden mit Bologneser Wurst befüllt und nachfolgend in ähnlicher Weise wie oben in Beispiel 3 beschrieben gegart. CN510 [TM] Hülle umfasste SURLYN<sup>®</sup> 1650, erhalten von E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, Delaware, USA, als Nahrungsmittelkontaktschicht. SURLYN<sup>®</sup> 1650 ist seit vielen Jahren zur Fleischadhäsion an Schinken und Geflügel verwendet worden und ist hierfür bekannt. SURLYN<sup>®</sup> 1650 ist ein Zn-neutralisiertes NUCREL<sup>®</sup> (Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer, das 12 % Methacrylsäuremonomer umfasst) mit einem Vicat-Erweichungspunkt von 163°F, der unter [232 - 5,0 (% Acrylsäuremonomer)] liegt. Nach dem Garen und Abkühlen wurden die runden Stücke auf Absonderungsfestigkeit bewertet. Es wurde gefunden, dass die Adhäsion an dem Fleisch nicht sehr gut war. Die Adhäsion war sehr fleckig und klein, und es gab an mehreren Stellen Absonderung. Das Adhäsionsniveau schien erheblich unter dem der Folie in Bei-



spiel 3 zu liegen, bezogen auf Proteinbedeckung und Gesamtbewertung des Kochverlustes.

Proben von CN510 wurden auch mit Leberwurst in ähnlicher Weise wie oben in Beispiel 1 beschrieben gegart. Nach dem Kühlen wurden die runden Stücke auf Absonderungsfestigkeit bewertet. Es war ersichtlich, dass die Adhäsion an dem Fleisch nicht sehr gut war. Die Adhäsion war sehr fleckig und klein, und es gab an mehreren Stellen Fettabscheidung und Absonderung. Die Adhäsion der Siegelschicht aus dem SURLYN<sup>®</sup> Ionomerharz schien erheblich unter der der Folie in Beispiel 3 zu liegen, bezogen auf Proteinbedeckung und Gesamtbewertung des Kochverlustes.

Die in den obigen Beispielen 1 bis 5 offenbarten Ergebnisse zeigen die hervorragenden Fleischadhäsionscharakteristika von NUCREL<sup>®</sup> ARX 84-2 Ethylen/Acrylsäure-Copolymer an Fleischprodukten wie Bologneser Wurst und Mortadella, verglichen mit SURLYN<sup>®</sup> Ionomerharz und konventionellem Primacor<sup>®</sup> Ethylen/Acrylsäure-Harz. Dies ist aus mindestens drei Gründen ein unerwartetes Ergebnis. Erstens sind Ethylen/Methacrylsäure-Copolymere (z. B. NUCREL<sup>®</sup> Ethylen/Methacrylsäure-Copolymerharze), Ethylen/Acrylsäure-Copolymere (z. B. Primacor<sup>®</sup> Ethylen/Acrylsäureharze) und deren metallsalzneutralisierte Sorten (z. B. SURLYN<sup>®</sup> Ionomerharze) seit vielen Jahren als die besten der bekannten, an Fleisch haftenden Polyolefinmaterialien bekannt. Metallsalzneutralisierte Ethylen/Methacrylsäure-Copolymere (z. B. das in CN 510 (TM) Folie verwendete SURLYN<sup>®</sup> 1650 Ionomerharz) waren speziell der Gegenstand der weitverbreiteten kommerziellen Anwendung im Bereich Kochverpackungen. NUCREL<sup>®</sup> Ethylen/Methacrylsäure-Copolymerharz, PRIMACOR<sup>®</sup> Ethylen/Acrylsäureharz und sogar SURLYN<sup>®</sup>-Ionomerharz sind jedoch dafür bekannt, dass sie inakzeptable Adhäsion an Produkten wie Leberwurst, Bologneser Wurst und Mortadella haben, wie in dem obigen Beispiel 5 bestätigt wurde. Die durch einen anderen Ethylen/Acrylsäure-Copolymertyp erhaltene verbesserte Adhäsion ist daher nicht zu erwarten und war überraschend.

Zweitens ist das Niveau der Folie-an-Fleisch-Adhäsion überraschend und unerwartet, weil der prozentuale Acrylsäuremonomer-

gehalt des oben angegebenen NUCREL<sup>®</sup> ARX 84-2 Ethylen/Acrylsäure-Copolymers erheblich unter demjenigen des SURLYN<sup>®</sup> 1650 Ionomerharzes lag (siehe Figur 12 hinsichtlich eines Vergleichs des prozentualen Acrylsäuremonomergehalts). Es wurde zuvor angenommen, dass die Adhäsion um so besser ist, je höher der Säuregehalt ist. Die Feststellung, dass ein neues Ethylen/Acrylsäure-Copolymer, das nur 6,9 % Acrylsäuremonomergehalt eingebaut hat, eine erheblich höhere Adhäsion als ein metallsalzneutralisiertes Ionomerharz mit 12 % Methacrylsäure oder ein PRIMACOR<sup>®</sup> Ethylen/Acrylsäure-Copolymer mit 9,5 % Acrylsäure aufweist, ist überraschend und unerwartet.

Drittens ist das Niveau der Folie-an-Fleisch-Adhäsion überraschend, weil angenommen wird, dass unter bestimmten Umständen die Orientierung der funktionellen Gruppen der Fleischkontakt-oberfläche so ist, dass die Gruppen in einem Versuch zur Minimierung der freien Energie in die Oberfläche hinein statt von ihr weg weisen. In diesen Situationen liefert die Fleischkontaktschicht deutlich verringerte Adhäsion an dem Fleisch, weil vergleichsweise weniger polare Gruppen zum Binden des Fleisches während des Garungsprozesses zur Verfügung stehen. Dies trat bei den Fleischkontaktoberflächen der Beispiele 1 bis 3 jedoch nicht auf.

Obwohl der Grund des Erhaltens der verbesserten Folie-an-Fleisch-Adhäsion bei den Folien der Beispiele 1 bis 3 nicht vollständig bekannt ist, wird angenommen, dass die Folie-an-Fleisch-Adhäsion nicht nur durch die Polymermikrostruktur und physikalischen Eigenschaften wie Vicat-Erweichungspunkt und Schmelzpunkt beeinflusst werden kann, sondern unter anderen Faktoren auch durch andere Parameter, wie den Orientierungsgrad, Bestrahlungsgrad, Wärmeschrumpfbarkeitsgrad, Garungsbedingungen (Zeitdauer, Temperatur und Umgebung) und Kristallisierbarkeit.

Der Vicat-Erweichungspunkt von NUCREL<sup>®</sup> ARX 84-2 Ethylen/Acrylsäure-Copolymer (207°F) war höher als bei Ethylen/Acrylsäure-Copolymeren des Standes der Technik, z. B. PRIMACOR<sup>®</sup> 1321 Ethylen/Acrylsäure-Copolymer, das etwa 6,5 % Acrylsäuremonomereinheiten umfasste. Das NUCREL<sup>®</sup> ARX 84-2 Ethylen/Acrylsäure-Co-

05.09.02

- 61 -

polymer (Dichte  $0,935 \text{ g/cm}^3$ ) ist stärker kristallin als PRIMACOR<sup>®</sup> 3121 Ethylen/Acrylsäure-Copolymer (Dichte  $0,935 \text{ g/cm}^3$ ). Trotz des höheren Vicat-Erweichungspunkts des NUCREL<sup>®</sup> ARX 84-2 und dessen höherer Kristallinität stellte sich die Orientierbarkeit des NUCREL<sup>®</sup> ARX 84-2 Ethylen/Acrylsäure-Copolymers jedoch als akzeptabel heraus. Dies ist unerwartet, weil das Polymer erwartungsgemäß schwieriger zu orientieren ist, je kristalliner das Polymer und je höher der Vicat-Erweichungspunkt ist.

Obwohl die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf spezielle Mittel, Materialien und Ausführungsformen beschrieben worden ist, sei darauf hingewiesen, dass die Erfindung nicht auf offenbarte Einzelheiten begrenzt ist und sich auf alle gleichwertigen Formen innerhalb des Bereichs der Ansprüche erstreckt.

EP 97 931 378.0  
(0 915 660)

Patentansprüche:

1. Verpacktes Produkt, das eine um ein gegartes Fleischprodukt angeordnete Folie umfasst, wobei das gegarte Fleischprodukt an einer Fleischkontaktoberfläche der Folie haftet und die Fleischkontaktoberfläche der Folie Olefin/Acrylsäure-Copolymer mit einem Vicat-Erweichungspunkt in °F von mindestens

232 - 5,0 (% Acrylsäuremonomergehalt)

umfasst.

2. Verpacktes Produkt nach Anspruch 1, bei dem das Olefin Ethylen umfasst und das gegarte Fleischprodukt Würstchen, Bologneser Wurst, Mortadella, Braunschweiger Wurst oder Schinken umfasst.
3. Verpacktes Produkt nach Anspruch 2, bei dem das Ethylen/Acrylsäurecopolymer einen Vicat-Erweichungspunkt in °F von mindestens

232 - 3,5 (% Acrylsäuremonomergehalt)

hat und das Ethylen/Acrylsäurecopolymer Acrylsäuremonomer in einer Menge von etwa 5 bis 15 % umfasst, bezogen auf das Gewicht des Copolymers.

4. Verpacktes Produkt nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei dem die Folie eine Mehrschichtfolie ist und das Olefin/Acrylsäure-Copolymer in einer ersten Folienschicht vorhanden ist, und wobei die Mehrschichtenfolie ferner eine zweite Schicht umfasst, die mindestens ein Polymer ausgewählt aus Polyole-

fin, Polystyrol, Polyamid, Polyester, polymerisiertem Ethylen/Vinylalkohol, Polyvinylidenchlorid, Polyether, Polyurethan, Polycarbonat und stärkehaltigem Polymer umfasst.

5. Verpacktes Produkt nach Anspruch 4, bei dem die Folie ferner eine dritte Schicht zwischen der ersten Schicht und der zweiten Schicht umfasst, wobei die dritte Schicht als O<sub>2</sub>-Sperrschicht dient und mindestens ein Polymer ausgewählt aus polymerisiertem Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer, Polyvinylidenchlorid, Polyamid, Polyalkylencarbonat und Polyester umfasst.
6. Verpacktes Produkt nach Anspruch 4, bei dem die zweite Schicht ein Polyamid umfasst; und die Folie ferner eine Kernschicht als dritte Schicht zwischen der ersten und der zweiten Schicht umfasst, die mindestens eines aus Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer und Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer umfasst.
7. Verpacktes Produkt nach Anspruch 6, bei dem die Folie ferner umfasst:  
eine vierte Schicht zwischen der ersten Schicht und der dritten Schicht, wobei die vierte Schicht mindestens ein Polymer ausgewählt aus Polyolefin, Polystyrol, Polyamid, Polyester, polymerisiertem Ethylen/Vinylalkohol, Polyvinylidenchlorid, Polyether, Polyurethan, Polycarbonat und stärkehaltigem Polymer umfasst;  
eine fünfte Schicht zwischen der ersten Schicht und der vierten Schicht, wobei die fünfte Schicht als Verbindungsschicht dient und anhydridgepfropftes Polyolefin umfasst;  
gegebenenfalls eine sechste Schicht, die eine äußere Folienschicht ist und Polyamid umfasst, und eine siebte Schicht, die als Verbindungsschicht dient und sich zwischen der zweiten Schicht und der sechsten Schicht befindet; und  
gegebenenfalls eine achte Schicht zwischen der sechsten Schicht und der siebten Schicht, wobei die achte Schicht

Polyamid umfasst; und eine Kernschicht als neunte Schicht, die zwischen der ersten Schicht und der fünften Schicht angeordnet ist und mindestens ein Polymer ausgewählt aus Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Buten/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer und Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer umfasst.

8. Verpacktes Produkt nach Anspruch 5, bei dem die zweite Schicht mindestens ein Polymer ausgewählt aus Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Buten/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer und Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer umfasst.
9. Verpacktes Produkt nach Anspruch 8, bei dem die Folie ferner eine vierte Schicht zwischen der zweiten Schicht und der dritten Schicht umfasst, wobei die vierte Schicht als Verbindungsschicht dient und mindestens ein Polymer ausgewählt aus modifiziertem Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, modifiziertem Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer, modifiziertem Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer, Polystyrol und Polyurethan umfasst; und gegebenenfalls eine fünfte Schicht zwischen der ersten Schicht und der dritten Schicht umfasst, wobei die fünfte Schicht mindestens ein Polymer ausgewählt aus Polyolefin, Polyamid, Polyester und Polyurethan umfasst; und eine sechste Schicht zwischen der dritten Schicht und der fünften Schicht umfasst, wobei die sechste Schicht als Verbindungsschicht dient und mindestens ein Polymer ausgewählt aus modifiziertem Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, modifiziertem Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer, modifiziertem Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer, Polystyrol und Polyurethan umfasst.
10. Verpacktes Produkt nach Anspruch 9, bei dem die fünfte Schicht mindestens ein Polymer ausgewählt aus Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Buten/ $\alpha$ -Ole-

fin-Copolymer, Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer und Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer umfasst.

11. Verpacktes Produkt nach Anspruch 9 oder 10, bei dem die Folie ferner umfasst:  
eine siebte Schicht, die mindestens ein Polymer ausgewählt aus Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Propylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Buten/ $\alpha$ -Olefin-Copolymer, Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer und Ethylen/ungesättigte Säure-Copolymer umfasst; und  
eine achte Schicht, die mindestens ein Polymer ausgewählt aus Polyamid, Polyester und thermoplastischem Elastomer umfasst.
12. Verpacktes Produkt nach Anspruch 11, bei dem die achte Schicht mindestens ein Polyamid ausgewählt aus Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 66, Polyamid 69, Polyamid 610, Polyamid 612, Polyamid 61, Polyamid 6T, MXD6 und Copolymeren derselben umfasst.
13. Verpacktes Produkt nach Anspruch 12, bei dem die achte Schicht Polyamid 6 umfasst.
14. Verpacktes Produkt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Fleischkontaktoberfläche der Folie coronabehandelt ist.
15. Verpacktes Produkt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Fleischkontaktschicht an sich selbst gesiegelt ist, oder die Folie mehrschichtig ist und die Fleischkontaktschicht an eine zweite Schicht der Folie gesiegelt ist.
16. Verpacktes Produkt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Folie biaxial orientiert ist.

17. Verpacktes Produkt nach Anspruch 16, bei dem die Folie eine freie Schrumpfung in Maschinenrichtung von mindestens 10 % bei einer Temperatur von 85°C (185°F) und eine freie Schrumpfung in Querrichtung von mindestens 10 % bei einer Temperatur von 85°C (185°F) aufweist.
18. Verpacktes Produkt nach Anspruch 16 oder 17, bei dem die Folie mindestens teilweise vernetzt ist.
19. Verpacktes Produkt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die erste Schicht ferner Antioxidans umfasst.
20. Verfahren, umfassend:
  - (A) Verpacken eines Fleischprodukts in einer Verpackung, indem das Fleischprodukt von einer Folie umgeben wird, wobei die Fleischkontaktoberfläche der Folie ein Olefin/Acrylsäurecopolymer mit einem Vicat-Erweichungspunkt in °F von mindestens:  
  
232 - 5,0 (% Acrylsäuremonomergehalt)  
  
hat;
  - (B) Garen des Fleischprodukts in der Folie, so dass die Fleischkontaktoberfläche der Folie an dem Fleischprodukt haftet.
21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem das verpackte Produkt wie in einem der Ansprüche 2 bis 19 definiert ist.
22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, bei dem die Folie eine Mehrschichtfolie ist und das Olefin/Acrylsäure-Copolymer in einer ersten Folienschicht vorhanden ist, die mindestens 10 Gew.% des gesamten Gewichts der Mehrschichtfolie ausmacht.
23. Verfahren nach Anspruch 22, bei dem das Olefin/Acrylsäure-Copolymer Ethylen/Acrylsäure-Copolymer umfasst, das weniger



05.09.02

- 67 -

als 10 % Acrylsäuremonomer umfasst, und bei dem eine äußere Oberfläche des gegarten Fleischprodukts einer Temperatur von mindestens 71°C (160°F) für mindestens 30 Minuten ausgesetzt worden ist.

0915660

1/6

05.09.02

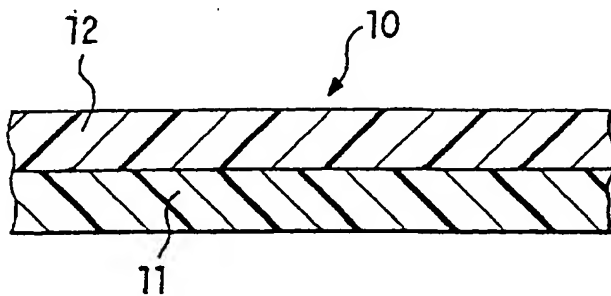


FIG. 1

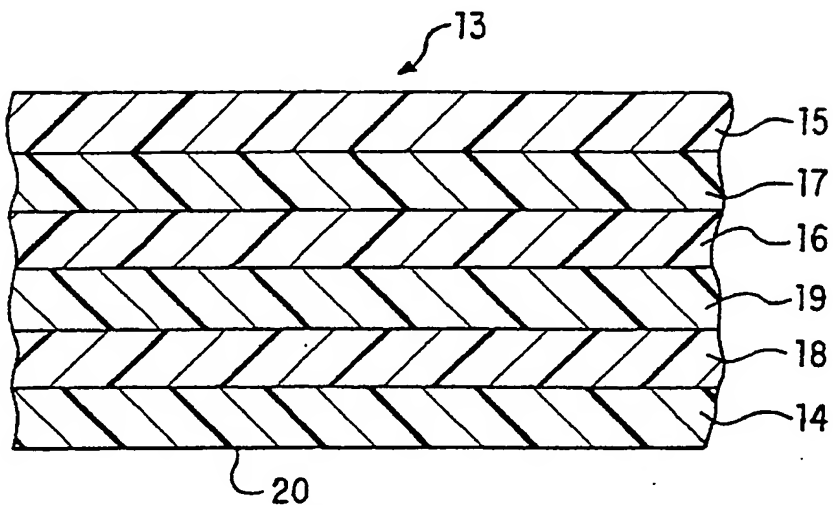


FIG. 2

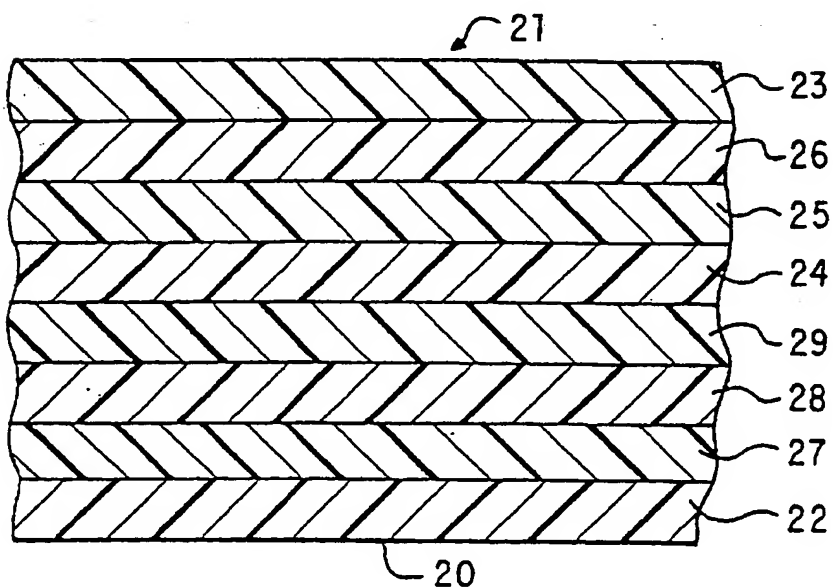


FIG. 3

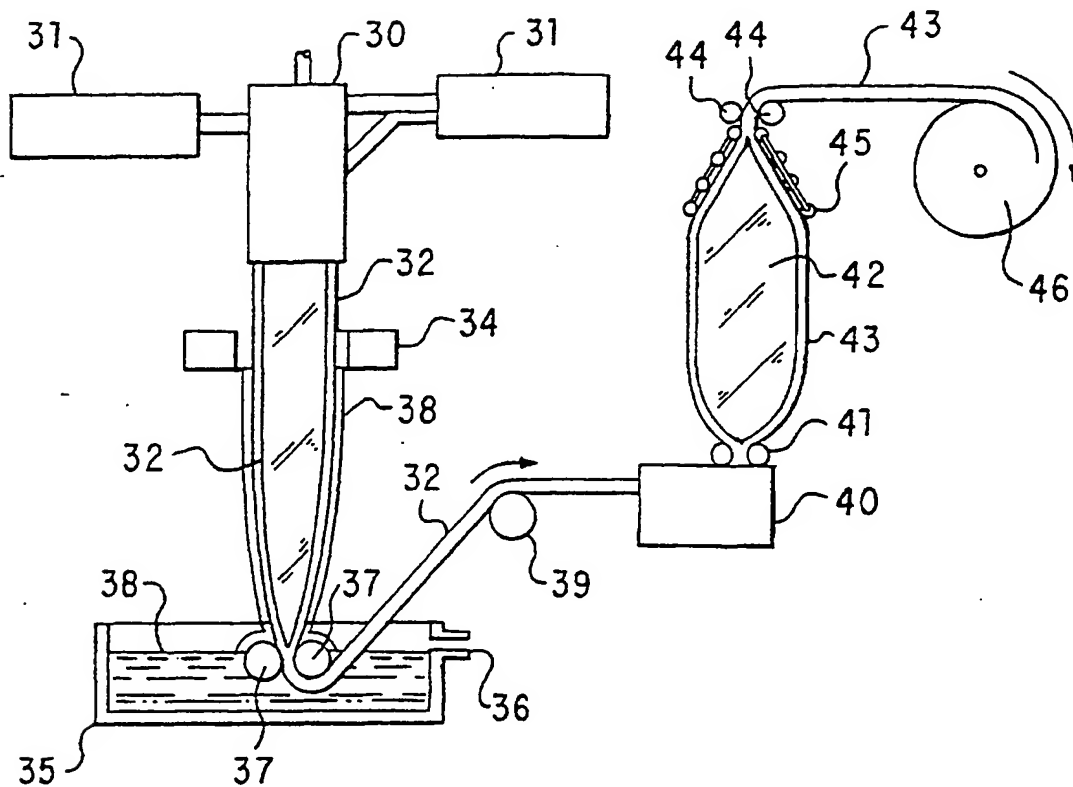


FIG. 4

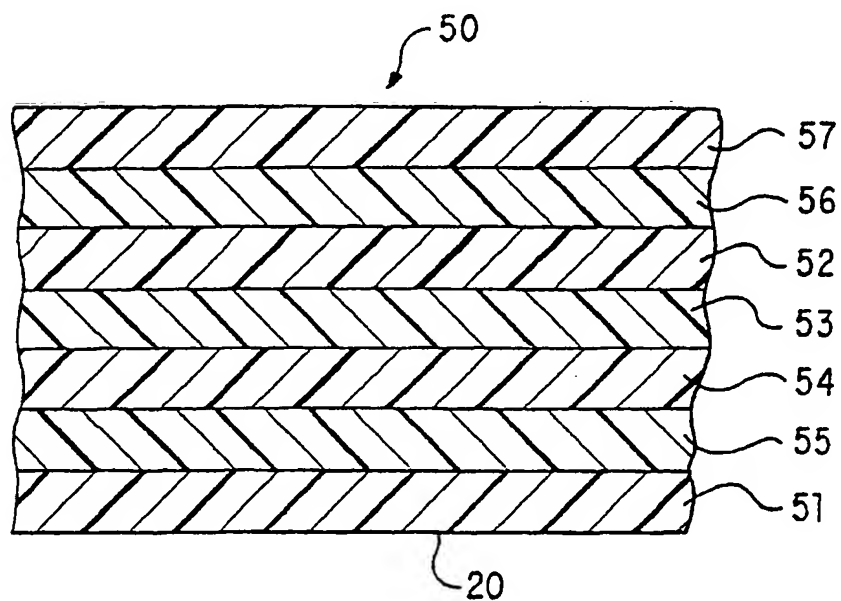


FIG. 5

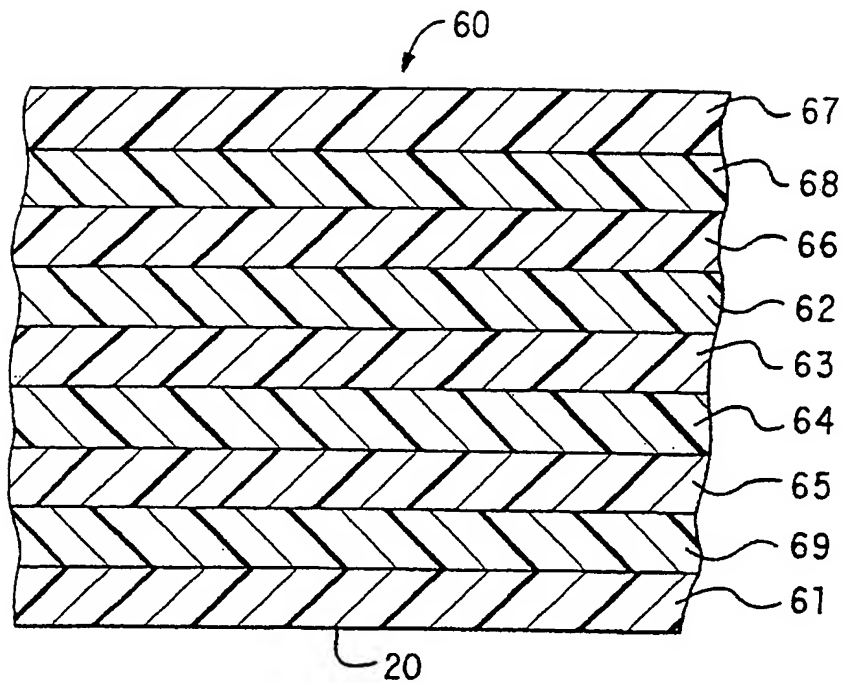


FIG. 6

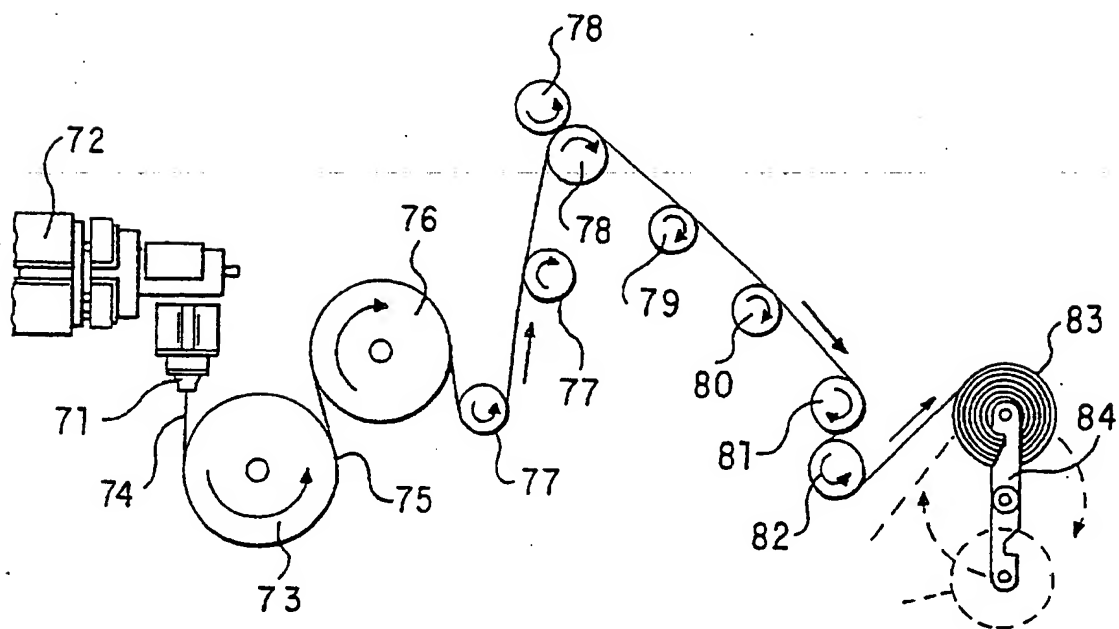


FIG. 7

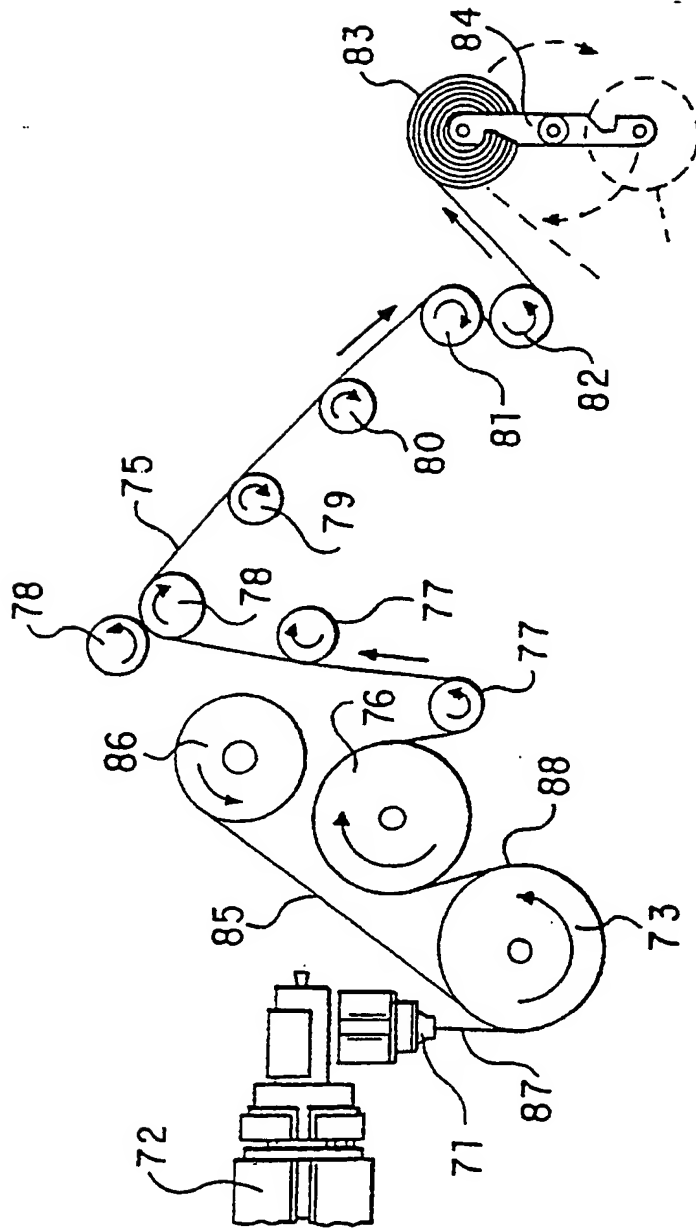


FIG. 8

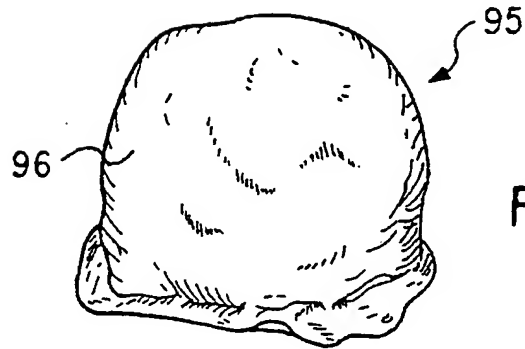


FIG. 11

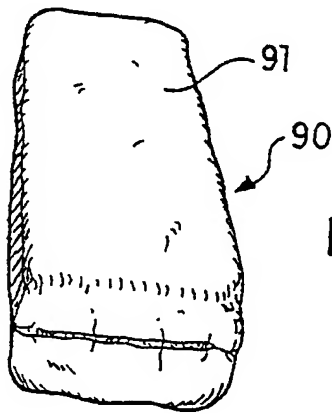


FIG. 10

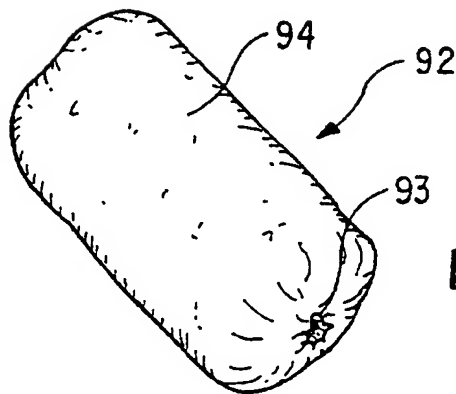


FIG. 9

05.09.92

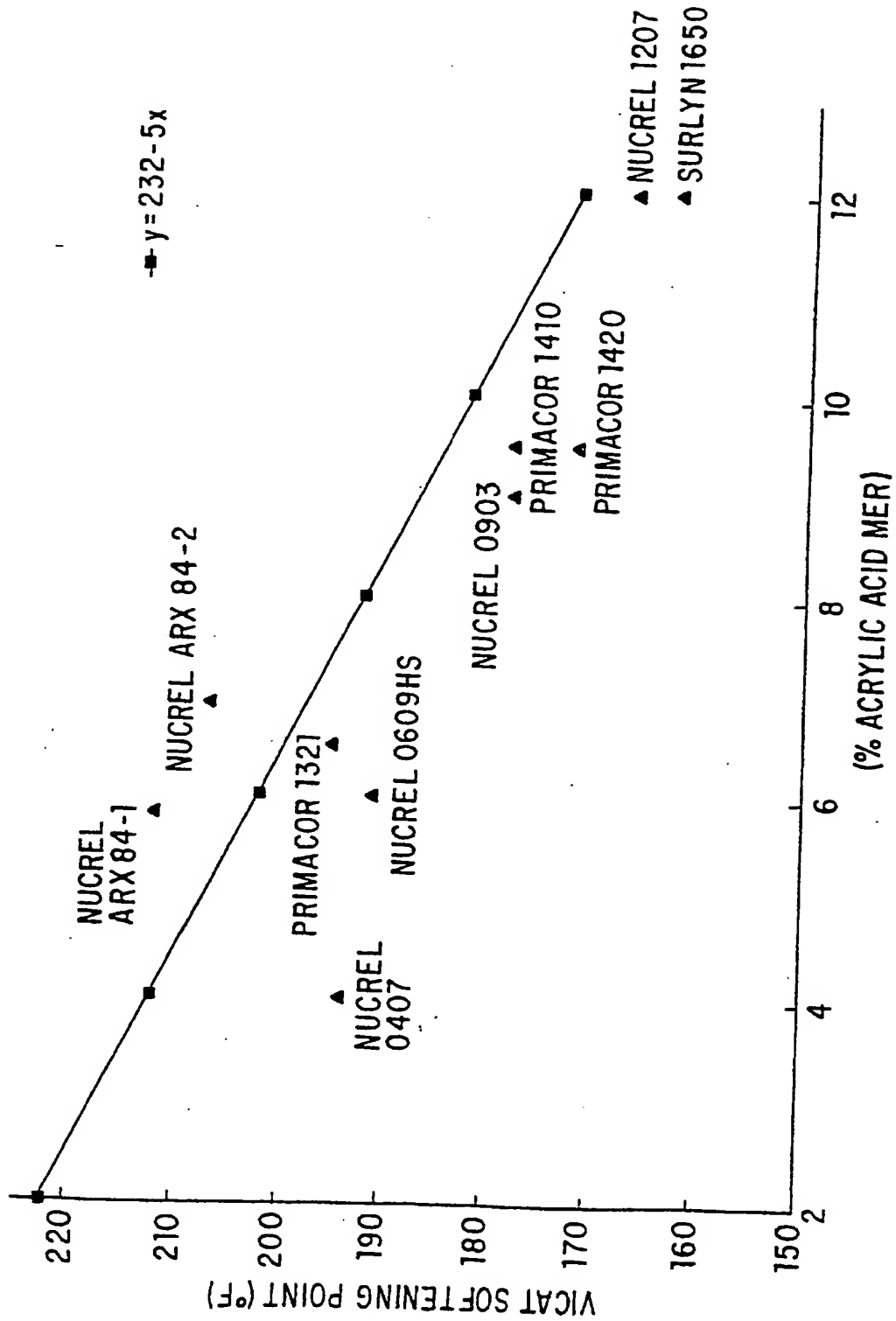


FIG. 12